

Diffusionsmessungen an Mineralien

von

Dieter Bösch
aus Berlin

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0005

D i f f u s i o n s m e s s u n g e n
a n M i n e r a l i e n

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Dieter Bösche
aus Berlin

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 1961

Dekan: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lange

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Nagel

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
2 Problemstellung	15
311 Bau eines Silitstabofens und Beschreibung weiterer verwendeter Geräte	16
312 Bau einer Photometriereinrichtung für Farbdias	20
313 Eichung des Photometriergerätes	20
321 Anforderungen an die Mineralien	22
322 Vorbehandlung der Mineralien	24
323 Vorbereitung der Diffusionsversuche	26
33 Durchführung der Diffusionsversuche	27
34 Herstellung von Testmischungen	27
35 Vorbereitung zur Messung der Diffusionszonen	29
361 Messung der Eindringtiefe	29
362 Bestimmungsversuche des Konzentrationsverlauf in den Diffusionszonen	30
363 Registrierung der Diffusionszonen auf Umkehrfilmen	31
364 Auswertung der Farbdias mit dem Photometriergerät	31
365 Registrierung und Auswertung der Testmischungen auf den Farbdias	33
4 Vorversuche an gesinterten Oxidtabletten	35
41 Verwendete Oxide	35
42 Vorbereitung der Versuchskörper	35
43 Herstellung von Standardskalen	37
44 Herstellung der Versuchssysteme	38
45 Messung und Auswertung der Versuchsergebnisse	39
5 Messungen an kristallisiertem Magnesiumoxid	47
6 Diffusionsmessungen an natürlichen Mineralien	58
61 Messungen an Korund	58
62 Messungen an Beryll	70
63 Messungen an Bytownit	81
64 Messungen an Labradorit	87
65 Messungen an Oligoklas	91
7 Diskussion	100
8 Zusammenfassung	107
9 Literaturverzeichnis	108

1 Einleitung

Wir wissen heute, daß Diffusionsvorgänge in Festkörpern bei vielen technischen Prozessen eine große Rolle spielen. Sogar schon im Altertum hatte der Mensch, zwar unbewußt, sich solche Vorgänge zunutze gemacht, z. B. beim Brennen von Tonwaren und beim Erhärten des Kalkmörtels. Doch war das Denken bis vor etwa 40 Jahren immer noch durch den Aristoteles zugeschriebenen Leitspruch: "Corpora non agunt nisi fluida" beherrscht. Man hatte bis dahin beim Festkörper die Vorstellung eines Idealkristalls; wir wissen heute, daß diese Vorstellung nur eine Fiktion ist und daß es keine Idealkristalle gibt.

Vielleicht haben diese Umstände Einfluß darauf genommen, daß die Lehre über die Diffusion im festen Zustand ein noch verhältnismäßig junger Zweig der Physikalischen Chemie ist. Eine historische Betrachtung zeigt, daß zwar Faraday (1) 1820 schon Beobachtungen über die Diffusion in Metallen machte, aber daß erst 80 Jahre später Roberts-Austen (2) die ersten quantitativen Aussagen, und zwar bei der Diffusion von Gold in Blei veröffentlichen konnte.

Die ersten Untersuchungen an - für die vorliegende Arbeit wichtigen - nichtmetallischen Systemen machte Spring (3), doch erkannte er die Diffusionsvorgänge in Festkörpern noch nicht. In der Folgezeit fehlte es nicht an Deutungsversuchen für Umsatzercheinungen an Festkörpern, die heute durch Diffusionsvorgänge erklärt werden können. Als Beispiel für diese Erklärungsversuche für die Möglichkeit von Umsetzungen im festen Zustand seien hier die Untersuchungen von Cobb (4) genannt, der die Vorstellung von einem "quasi vaporous film" als notwendige Voraussetzung dafür schuf, daß eine Festkörperreaktion vonstatten gehen konnte. Es hat auch nicht an Vorschlägen gefehlt, die, um eine Erklärung über einen Reaktionsablauf im festen Zustand zu umgehen, die Annahme machten, daß die Stoffe über einen hypothetisch angenommenen Gaszustand oder eine partielle Verflüssigung in der Reaktionszone reagieren. Noch 1927 wurde eine Reaktion im festen Zustand von Baralew (5) prinzipiell abgelehnt.

1912 machte Hedvall (6) Untersuchungen über die Bildung feuerfester Farben, wie Rinmans Grün und Thenards Blau und stellte fest, daß hier Diffusionsvorgänge schon bei verhältnismäßig tiefer Temperatur erfolgten. Unter den weiteren Arbeiten, bei denen ebenfalls durch Diffusion gesteuerte Umsetzungen stattfanden, sind Doppelsalzbildungen bei höherer Temperatur und die von Hedvall als "Säure"-Platzwechselreaktionen bezeichneten doppelten Umsetzungen anzuführen (7).

Die ersten Versuche, bei denen natürliche Mineralien als Diffusionspartner verwendet wurden, machte Tammann (8), und zwar untersuchte er Pulverreaktionen zwischen Erdalkalioxiden und alkalihaltigen Silikaten wie z. B. Orthoklas. Schon 1920 konnte er in einer grundlegenden Arbeit über den Mechanismus der Metalloxydation erstmalig zeigen, daß für die Dickenzunahme der Oxydationsschicht ein parabolisches Zeitgesetz Gültigkeit hat. Später wies Tammann (9) eindringlich darauf hin, daß bei echten Festkörperreaktionen der Reaktionsablauf durch Diffusionsvorgänge in festem Zustand bestimmt wird.

Auch Braune (10) befaßte sich mit der Formulierung der Zeitgesetze und der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten. In dieser Zeit häuften sich bereits die Arbeiten über theoretische Deutungen der Diffusionsvorgänge. Jander (11) und Fischbeck (12) stellten kinetische Messungen an, und Tammann (13) und Hedvall (14) machten sich um weitere Deutungen der Pulverreaktionen verdient.

Parallel hierzu verliefen exakte Messungen, die die Erforschung des Aufbaus der Festkörper verfolgten. Von Kossel, Stranski und Volmer wurde bis 1928 die Kinetik der Auf- und Abbauvorgänge an Kristallen eingehend untersucht. Jetzt galt es, die Ionenbeweglichkeiten in Kristallgittern zu bestimmen. Tubandt und Mitarbeitern (15) gelang dieses durch Messungen der Ionenleitfähigkeit, die im ursächlichen Zusammenhang mit der Beweglichkeit steht. Ebenfalls von Tubandt stammen die ersten Messungen der Selbstdiffusion in Festkörpern, die durch Verwendung eines chemisch verwandten Indikatorions gewonnen wurde (16). Später führte de Hevesy (17) direkte Messungen mit Hilfe radioaktiver Isotope durch.

Von Hüttig (18) stammt eine gründliche Systematik der ver-

schiedenen Typen von Festkörperreaktionen.

Deutungen zum Verständnis von Festkörperreaktionen ergaben sich erst durch die Theorie der Fehlorderungen des Kristallgitters. Die erste dieser Art stammt von Frenkel (19), weiter von Jost (20), Schottky (21) und Wagner. Auf diese Theorien wird später noch einmal eingegangen.

In dieser Zeit erschienen auch die ersten zusammenfassenden Monographien von den Verfassern W. Jost (22) und W. Seith (23). Es folgten J. A. Hedvall (24) und in neuester Zeit wiederum W. Jost (25, 26) und J. A. Hedvall (27). Als zusammenfassende Publikation soll das Werk von K. Hauffe (28) nicht unerwähnt bleiben. Diffusionsmessungen, die in den letzten 20 Jahren ausgeführt wurden, bedienen sich ausschließlich der Messung mit radioaktiven Isotopen, auf die bei der Erwähnung der Meßmethoden noch eingegangen wird.

Für die Diffusionsvorgänge ist eine Kenntnis vom Aufbau der Festkörper von großer Wichtigkeit. Die Diffusion ist nämlich ein Durchdringen von Materie durch Kristallgitter oder - Oberflächen ohne äußeren Zwang, die nur durch die translatorischen Schwingungen ihrer Bausteine, wie Atome, Ionen oder Moleküle, unter dem Einfluß der Wärmeenergie ungerichtet verläuft. Bekanntlich sind nun aber die Materiebausteine in einem Kristall sämtlich Bestandteile eines geordneten räumlichen Gitters. Dieses Gitter wird von elektrostatischen Kräften zusammengehalten, sie sind die Ursache seiner großen Stabilität. Wie groß diese Stabilität ist, läßt sich in erster Näherung durch den Haber-Born'schen Kreisprozeß berechnen (29), bei dem, nach Messung der übrigen Energien auf Umwegen, die Gitterenergie U als einzige Unbekannte verbleibt. So erhält man z. B. für die Gitterenergie des Natriumchlorids $U = 183$ kcal/Mol. Hieraus wäre zu schließen, daß Diffusionen nur bei Zufuhr von beträchtlichen Energien stattfinden können. Tatsächlich verlaufen auch die Diffusionen bei festen Körpern bei Zimmertemperatur nur sehr langsam, wie Messungen von geologischen Diffusionen zeigen. (30) Doch ist für den tatsächlichen Energiebedarf bei Diffusionen ein bedeutend geringerer Wert als die Größenordnung obenerwähnter Angaben anzusetzen, worauf anschließend noch einmal ausführlicher eingegangen wird. Bei den für die-

se Arbeit wichtigen Metalloxiden kann man für die Temperatur einer beginnenden Diffusion etwa mit der halben absoluten Schmelztemperatur rechnen. Bei den Metallen liegen diese Temperaturen bemerkenswert tiefer.

Warum nun Diffusionen trotz des anscheinend hohen Energiebedarfs zur Ablösung der Bausteine aus dem Kristallgitter vorsichgehen können, soll hier anhand einiger theoretischer Arbeiten verfolgt werden. Durch verschiedene Literaturhinweise ist für die Ionenleitung und die Diffusion über weite Temperaturbereiche eine exponentielle Temperaturfunktion experimentell sichergestellt. Hierdurch ist der Anlaß gegeben, eine Boltzmann-Maxwell'sche Energieverteilung anzunehmen. Es nimmt hier also offenbar nur der Bruchteil der Gitterbausteine unter dem Einfluß von Konzentrationsgradienten am Transport teil, der eine Mindestenergie E besitzt (31). Nur dieser Bruchteil mit der Mindestenergie E hat also die Möglichkeit, an der Diffusion teilzunehmen, wobei man annehmen müßte, daß E die Größenordnung der Gitterenergie hat, gegen die bei der Diffusion Arbeit geleistet werden muß. Das würde, wie schon gesagt, bei Alkalihalogeniden etwa einen Betrag von 200 kcal bedeuten. In Wirklichkeit liegen aber die Ablösearbeiten um etwa eine Zehnerpotenz niedriger. Um diese Diskrepanz zu erklären, sind von im folgenden genannten Autoren mehrere Wege beschritten worden.

Wenn man eine Wanderung energetisch begünstigter Teilchen an inneren und äußeren Oberflächen annimmt, erhält man Werte von erheblich geringeren Ablösearbeiten. Es besteht hier ein enger Zusammenhang mit der sogenannten "Störleitung von Lockerionen", die von Smekal (32) näher untersucht worden ist. Diese Lockerionen sollen weniger als die Hälfte der Ablöseenergien der Gitterionen erfordern, weil sie an energetisch begünstigten Stellen sitzen. Ihre Anzahl ist stark vom Bau und der Vorbehandlung der Kristalle abhängig, daher sind bei nicht allzu hohen Temperaturen die Leitfähigkeiten in Preßkörpern höher als in den störungsfreien Einkristallen. Smekal (33) fand auch, daß Verunreinigungen durch Spurenelemente im Kristallgitter sich im gleichen Sinne auswirken. Technisch macht man hiervon bei den Halbleitern Gebrauch. Der Gültigkeitsbereich der "Störleitung" erstreckt

sich aber bis höchstens 700 - 800°C, bei höheren Temperaturen ergeben sich für die Lockerionen unmöglich hohe Wandlungsgeschwindigkeiten. Weiterhin läßt es sich nicht mit den von Jost (34) gemessenen experimentellen Werten der Schichtdickenunabhängigkeit der Leitfähigkeit beim Silberjodid vereinbaren. In Widerspruch hierzu steht auch die Tatsache von völliger Homogenisierung von Mischkristallen durch Diffusion im festen Zustand. Wenn man nach Jost (35) mit einer echten Gitterleitung rechnet, ergibt sich für die Diskrepanz eine viel bessere Erklärung und zwar aufgrund der schon erwähnten Fehlordnungsvorstellungen. Er gibt in Anlehnung an Frenkel (36) eine vereinfachte Ableitung für die Anzahl der Teilchen im Zwischengitterraum. Für die Anzahl der Übergänge erhält er $n_0 \exp - (E_0 + U)/RT$ bei nicht zu großem Fehlordnungsgrad. E_0 ist die Mindestenergie die ein Teilchen haben muß, um auf einen Zwischengitterplatz zu gelangen, U eine Potentialschwelle, die überwunden werden muß, ehe das Teilchen auf seinen Platz im Zwischengitterplatz gelangt. Es ergibt sich für die Gleichgewichtskonzentration der Zwischengitterteilchen hieraus $n' = n_0 \exp - 1/2 E_0/RT$. Wenn hier auch der Wert der Ablösearbeit um den Faktor 2 herabgesetzt worden ist reicht dieses aber nicht aus. Bei der Bewegung im Zwischengitterraum ist zusätzlich noch die Schwellenenergie U zu überwinden, so daß $n' = n_0 \exp -(1/2 E_0 + U)/RT$ erhalten wird. Eine noch genauere Berechnung der Ablösearbeit ergibt sich nach Jost (37), wenn in Analogie zum Hydratationsvorgang bei der Überführung eines Ions von Radius r_0 in den Zwischengitterraum dort die Energie des Feldes um $e^2/2r_0 (1 - 1/\epsilon)$ herabgesetzt wird. Damit wird die gesamte aufzubringende Arbeit pro Molekül

$$- E_g + W_r = 1,74 e^2/a (1 - 1/n) - 2e^2/a (1 - 1/\epsilon)$$

E_g ist die Gitterenergie, a die Gitterkonstante, ϵ die Dielektrizitätskonstante. Der zweite Term kann den ersten durchaus kompensieren, und damit ist es nun möglich, die Größe der Ablösearbeit in Übereinstimmung mit dem Experiment zu bringen.

Nach Schottky (38) ist die Jost'sche Annahme der gleichen Zahl von Gitterlöchern und Ionen im Zwischengitterraum nur

als Spezialfall aufzufassen, der an die Beweglichkeit nur einer Ionenart gebunden ist. Im allgemeinen sind aber die Zahlen der Gitterlöcher und Zwischengitterteilchen voneinander unabhängig, und die "Fehlorderungsarbeit" ist als die Differenz der Energiegrößen aufzufassen, die die "Löslichkeit der Zwischengitterteilchen" und die "Löslichkeit der Gitterlöcher" bestimmen. Die Konzentration der verschiedenen Fehlstellen (Kation im Zwischengitter, Kationenloch, Anion im Zwischengitter, Anionenloch) läßt sich näherungsweise bestimmen nach Einführung der chemischen Potentiale μ der verschiedenen Ionen in ihren möglichen Lagen und Aufstellung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung. Schottky gelangt auf diesem Weg nicht nur zur Entscheidung darüber, welcher Fehlordnungstyp im gegebenen Fall vorherrscht, sondern auch zu vertretbaren Werten für die die Ionenleitung bestimmenden Ablösungsenergien. Neben der Fehlordnungstheorie wurde noch eine weitere, die sogenannte "Randschichttheorie" nach Schottky und Spenke (39, 40, 41) zur Deutung von Platzwechselvorgängen in oberflächennahen Bezirken von Festkörpern hinzugezogen. Wie schon gesagt, ist die Diffusion eine ungerichtete Bewegung der Teilchen unter dem Einfluß der Wärmeenergie. Es findet also bei gleicher räumlicher Konzentration kein Bruttotransport statt, wohl aber Bewegung der einzelnen Teilchen. Liegt dagegen ein Konzentrationsgradient vor, so fließt der Materiestrom von höherer zu geringerer Konzentration. Dieser Diffusionsstrom ist abhängig von der Größe des Querschnitts q , dem negativen Konzentrationsgradienten $-dc/dx$, und einem materialabhängigen Faktor D , dem Diffusionskoeffizienten. Es ergibt sich hieraus:

$$dS/dt = - q \cdot D \cdot dc/dx$$

d. h., die in der Zeit dt durch den Querschnitt q an dem Orte x wandernde Substanzmenge dS ist gleich dem Konzentrationsgefälle $-dc/dx$ multipliziert mit der Diffusionskonstante D . Das ist das erste Fick'sche Gesetz.

Wenn an einer bestimmten Stelle x des nicht stationären Diffusionsstromes nacheinander verschiedene Änderungen der Konzentration $\partial c/\partial t$ eintreten, denen zu einer bestimmten Zeit t an den verschiedenen Stellen x des Diffusionsstromes ein sich stetig änderndes Konzentrationsgefälle ($\partial c/\partial x$)

gegenübersteht, ausgedrückt durch den zweiten partiellen Differentialquotienten der Konzentration nach dem Diffusionswege x , so gilt zur Bestimmung von Diffusionskonstanten das zweite Fick'sche Gesetz

$$\partial c / \partial t = D \cdot (\partial^2 c / \partial x^2)$$

Der Diffusionskoeffizient D ist nach folgender Funktion von der Temperatur abhängig: $D = D_0 \exp - Q/RT$, wobei Q die Ablöseenergie bedeutet.

Die maximale Diffusionskonstante, die mit dem D_0 -Faktor der Diffusionstemperaturfunktion identisch ist, ist nach einer Schätzung von Jost (35) mit $av/3$ anzusetzen, wobei a die Gitterkonstante und v die Geschwindigkeit der freien Bewegung bei der infrage kommenden Temperaturen ist. Man erhält so: $D_0 = av/3 = 1/3 \cdot 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot 5 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ in Übereinstimmung mit vielen Experimenten.

Man unterscheidet bei der Diffusion in festen Stoffen zwei verschiedene Typen, nämlich die Diffusion durch das Innere des Kristalls und damit durch das Kristallgitter, die Gitterdiffusion. Der andere Typ ist die Diffusion an Oberflächen und Grenzflächen, die Grenzflächendiffusion, die man noch in Oberflächen- und Korngrenzendiffusion unterteilen kann. Lange Zeit hat man die Diffusionen an den energetisch begünstigten Grenzflächen überhaupt für den Materietransport in festen Stoffen verantwortlich gemacht. Die eindrucksvollsten Versuche machte Volmer mit seinen Untersuchungen über das Kristallwachstum bzw. den Kristallabbau von Quecksilber bzw. Benzophenon für die Oberflächenbeweglichkeit von Molekülen. Hier seien einige Methoden zur Bestimmung der Grenzflächendiffusion erwähnt.

Man kann die Diffusion von Quecksilber auf Zinn durch optische Verfolgung des sich bildenden Amalgams untersuchen (42).

Langmuir und Taylor (43) untersuchten die Diffusion von Caesium auf Wolfram auf folgende Weise. Ein Wolframdraht wird in Caesiumdampf erhitzt und so mit einem definierten Caesiumbelag versehen. Ein Mittelstück des Drahtes wird durch Abdampfen im negativen elektrischen Feld von Caesium befreit, während die Enden von positiven Elektroden um-

geben sind. Die Oberflächendiffusion von den noch bedeckten Teilen des Drahtes auf den befreiten Teil wird durch Abdampfen des Caesiums auf die negative Elektrode gemessen.

Eine weitere Möglichkeit der Ermittlung von Konstanten der Grenzflächenselbstdiffusion ergibt sich bei Kuczynski's Behandlung der Sintervorgänge (44). Ebenfalls kann man mit dem Feldelektronenmikroskop von Müller Messungen der Oberflächendiffusion vornehmen.

Neben der Gitterdiffusion und der Grenzflächendiffusion unterscheidet man noch zwei Arten von Diffusionen, nämlich, je nachdem man es mit Diffusion im Kristall selbst oder z. B. eines Metallions in einem seiner Verbindungen zu tun hat, zwischen Selbstdiffusion und Fremddiffusion. Die zweite Art wird in dieser Arbeit untersucht, bei der ein noch nicht im Gitter vorhandener Baustein, wie Moleküle oder Ionen, in das Gitter eindiffundieren. Hier sind zahlreiche Methoden zu nennen, die entweder zur Bestimmung der Selbstdiffusion oder zur Fremddiffusion oder zur Bestimmung von beiden dienen.

1) Die Bestimmung mit Hilfe von Indikatorsubstanzen. Als Indikatorsubstanz bezeichnet man eine solche, die der zu untersuchenden chemisch möglichst ähnlich ist; so ist z. B. CuJ als Indikatorsubstanz für AgJ verwendet worden. Man mißt für das Indikatorion die "spezifische Ionenbeweglichkeit" im Mischkristall AgJ/CuJ, d. h. den Anteil der Kupferionen an der Leitfähigkeit des Mischkristalls, dividiert durch ihren Molenbruch (45).

2) Die Bestimmung aus der Ionenleitfähigkeit. Die als Nernst-Einstein'sche Formel bekannte Beziehung zwischen Diffusionskonstante und Beweglichkeit liefert durch den Vergleich mit dem aus der spezifischen Leitfähigkeit erhaltenen Ausdruck für die Beweglichkeit

$$D = \frac{n \cdot \kappa}{F \cdot c \cdot z \cdot e} kT$$

wobei D die Diffusionskonstante, n die Überföhrungszahl, κ die spezifische Leitfähigkeit, k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, c die Konzentration im Äquivalent/cm³, z die Valenz des betrachteten Ions, F die Faradaykonstante und e die Elementarladung bedeuten.

3) Die Bestimmung aus der Kinetik von Sintervorgängen.

Kuczynski (44) erhielt bei der theoretischen Behandlung des Sinterns einer Kugel auf einer planen Platte eine Zunahme der Kontaktfläche mit der fünften Wurzel aus der Zeit bei der Gitterdiffusion; bei der Oberflächendiffusion eine solche mit der siebenten Wurzel aus der Zeit.

4) Die Bestimmung mit dem Feldelektronenmikroskop. Hier läßt sich am besten, wie schon gesagt, die Oberflächendiffusion zahlenmäßig festlegen (46).

5) Die Bestimmung beim Isotopenaustausch. Wenn bei der Austauschaktion zwischen zwei Phasen, die das gleiche Element enthalten und von denen die eine radioaktiv indiziert ist, die Diffusion in der anderen Phase als langsamste Teilreaktion zeitbestimmend ist, läßt sich die Selbstdiffusionskonstante in dieser Endphase bestimmen (47).

6) Die Bestimmung aus dem Diffusionsanteil des Emaniervermögens. Bei der Analyse der Hahn'schen Emaniermethode gelangten Flüge und Zimens zu einer Abschätzung der Selbstdiffusionskonstante (48).

7) Die Anordnung von Stefan und Kawalki. Das Prinzip der Methode ist alt und oft auf Fremddiffusionsuntersuchungen angewendet worden. Im radioaktiven Versuch werden drei inaktive Tabletten von bestimmter Dicke auf eine gleich dicke indizierte Tablette gepreßt und nach der Diffusion wieder getrennt. Die nun vorliegende Verteilung der Aktivität wird bestimmt. Die daraus resultierende Diffusionskonstante ist den in der Fachliteratur oft wiedergegebenen Stefan-Kawalki'schen Tabellen zu entnehmen. (vergl. z. B. 49)

8) Die Methode der Ausbreitung einer dünnen radioaktiven Schicht. Die aktive Substanz wird in einer sehr dünnen Schicht auf eine Tablette des zu untersuchenden Stoffes aufgebracht. Nach der Diffusion wird die Tablette in möglichst dünne Fraktionen senkrecht zur Diffusionsrichtung zerlegt (etwa durch Abschleifen oder fraktionierte Auflösung in einem geeigneten Lösungsmittel) und die radioaktive Konzentration dieser Fraktionen bestimmt (50, 51).

9) Bestimmung bei Übergang durch idealen Kontakt. Zwei Tabletten, von denen die eine aktiv und die andere inaktiv ist, werden mit absolut ebenen und glatten Oberflächen aufeinandergepreßt und unter Druck gehalten, worauf sie auf die Diffusionstemperatur gebracht werden. Die Diffusion

der radioaktiven Substanz erstreckt sich auf die inaktive Tablette, die nach bestimmter Zeit wieder abgenommen und auf ihre Radioaktivität hin untersucht werden kann. Die Vollständigkeit des Kontaktes kann durch gleichzeitige Messung der Leitfähigkeit kontrolliert werden. Für die überdiffundierte Menge s gilt:

$$s = q \cdot C_0 \cdot Dt/\pi$$

woraus die Diffusionskonstante zu errechnen ist, da Kontaktfläche q und die Konzentration C_0 bekannt sind (52).

10) Die Bestimmung aufgrund der Absorption von Rückstoßstrahlung. Die Methode ist dadurch möglich, daß die Folgeprodukte von α -Strahlern einen Rückstoß geringer Reichweite erfahren und selbst aufgrund ihrer eigenen Radioaktivität bestimmt werden können, nachdem sie auf einer elektrisch geladenen Platte gesammelt worden sind. (54)

11) Die Methode der Diffusion in Pulvermischungen. Berechnungen von Serin und Ellickson (53) gestatten es bei Diffusionsreaktionen im Falle bekannter Korngröße und -form die Konstante der Selbstdiffusion in der Schicht des Reaktionsproduktes aus dem Umsetzungsgrad zu bestimmen. Außerdem kann man den eindiffundierten Anteil nach Zerlegen des Versuchskörpers auch analytisch bestimmen, was hier anhand einer Veröffentlichung noch eingehend besprochen werden soll.

In der Arbeit von W. Jander (55), auf die hier näher eingegangen werden soll, finden einfache und leicht reproduzierbare Methoden Verwendung, von denen die der Versuchskörperherstellung für die Vorversuche an Sinterkörpern in abgewandelter Form übernommen wurde. Die hierin und auch in zahlreichen früheren Arbeiten erwähnte einfache Berechnungsmethode für Diffusionskoeffizienten fand hier für alle Meßergebnisse Eingang. Hiernach wird die Fremddiffusion ermittelt, indem das Fortschreiten einer der Grundsubstanz sehr ähnlichen und isomorphen Beimengung bestimmt wurde. Dazu wurde folgendes halbquantitatives Verfahren angewandt, das wenigstens gestattet, die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Die aus wässriger Lösung hergestellten reinen normalen Wolframate und Molybdate wurden in

einer Handpresse zu Pastillen gepreßt, wobei es sich zur Erzielung eines guten Zusammenhalts als günstig erwies, das Pulver vorher mit ein bis zwei Tropfen destilliertem Wasser zu versetzen. Die Pastillen wurden zur Trocknung und Erhärtung einige Stunden auf 800° erhitzt und nach dem Abkühlen zu kleinen Würfeln abgeschliffen. Zur Ermittlung der Diffusion lagen zwei Tabletten bei etwa 1000°C mehrere Tage aufeinander, wobei sie zum besseren Zusammenhalten in der ersten Stunde durch ein Zwei-Kilo-Gewicht zusammengepreßt worden waren. Nach dem Versuch wurden dann beide Pastillen vorsichtig auseinandergenommen und mikroanalytisch geprüft, wie weit die eine Substanz in die andere gewandert war, indem man dünne Schichten von $0,01 - 0,02$ cm Dicke abschiff und sie qualitativ untersuchte. Hat man auf diese Weise festgestellt, wie weit die eine Verbindung in die andere vorgedrungen ist, so kann man daraus den Diffusionskoeffizienten D berechnen. Bezeichnet man nämlich mit x die Vordringtiefe, mit t die Zeit in Tagen und c_0 die Konzentration der diffusionsfähigen Teile an der Berührungsfläche der beiden Würfel, so ist $dx/dt = D \cdot c_0/x$ und $D = x^2/2c_0t$, wenn c_0 konstant bleibt. Bei den Versuchen ändert sich aber c_0 mit der Zeit etwas, und zwar wird es kleiner, da ja beide Substanzen sich gegenseitig durchdringen. Damit wird auch der Diffusionskoeffizient zu klein errechnet. Die erwähnte Formel wurde auch hier wegen ihrer Einfachheit zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten verwendet.

Nach der Erwähnung der einfachen größenordnungsmäßigen Berechnungsmethode soll hier noch auf weitere Methoden zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten eingegangen werden. Betrachtet man nach Jost (56) einen unendlichen Zylinder mit dem Einheitsquerschnitt 1 cm^2 und folgender Anfangsverteilung von c des diffundierenden Stoffes für $t = 0$

$$c = c_0 \text{ für } x < 0$$

$$c = 0 \text{ für } x > 0$$

so kann man leicht für diesen Fall zu einer Bestimmungsmethode für den Diffusionskoeffizienten gelangen. Mißt man die gesamte Substanzmenge, die man für $x > 0$ findet und die dorthin durch die Diffusion durch die Ebene $x = 0$ während

der Zeit t gelangt ist, so erhält man für den Zylinder vom Querschnitt q : $s = q \int_0^t j dt = q \cdot c_0 \cdot \sqrt{D \cdot t} \cdot \int_0^1 (1 - \Phi(x)) dx$. Da das Integral $\int_0^1 (1 - \Phi(x)) dx = 1/\sqrt{\pi}$ ist, erhält man für s , $s = q \cdot c_0 \cdot \sqrt{D \cdot t/\pi}$ oder für D :

$$D = \frac{s^2 \cdot \pi}{q^2 \cdot c_0^2 \cdot t}$$

Man hat hier eine sehr einfach auszuwertende Formel zur Errechnung von D (vgl. auch S. 10, Bestimmung bei Übergang durch idealen Kontakt (52)).

Für die Messung konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten benutzt man eine auf Boltzmann zurückgehende Methode. Es gilt hier eine Erweiterung des zweiten Fick'schen Gesetzes:

$$\partial c / \partial t = D(c) \partial^2 c / \partial x^2 + dD(c) / dc (\partial c / \partial x)^2$$

Boltzmann (57) erhält nach der Substitution $y = x / \sqrt{t}$ und Umformung nach der ersten Integration

$$D(c) = - 1/2 \frac{dy/dc}{y} \int_0^y y dc.$$

Für Diffusionssysteme, die nach Versuchsende analysiert worden sind, gilt für $t = \text{const}$

$$D = 1/2 t \frac{dx/dc}{x} \int_0^x x dc.$$

Die Auswertung erfolgt hier so, daß das System nach der Diffusion zu einer bestimmten Zeit t analysiert wird. Nun wird c als $f(x)$ bestimmt und gegen x graphisch aufgetragen und danach dx/dc und $\int_0^x x dc$ bestimmt.

Die Temperatur der beginnenden Diffusion ist zwar nicht scharf definiert, aber es läßt sich für ihn ein engerer Bereich angeben. Bekanntlich ist der Diffusionskoeffizient eine e -Funktion der Temperatur, d. h. es müßte auch bei beliebig niedriger Temperatur eine Diffusion stattfinden. Es müßte danach nur eine Frage der Meßgenauigkeit und Verfeinerung der Methoden sein, um hier noch Effekte nachzuweisen. Wie eingangs schon gesagt, findet aber bei tieferen Temperaturen, vor allem in kristallinen Verbindungen, praktisch keine Diffusion statt, denn hier schwingen die Atome und nicht die Moleküle um ihre Gleichgewichtslagen im Gitter. Die molare spezifische Wärme einer Verbindung ist nämlich fast gleich der Summe der Atomwärmen. Für die Schwin-

gung der Moleküle bleiben also nur sehr geringe Energiebeiträge übrig, folglich ist in diesen niedrigen Temperaturgebieten keine merkliche Diffusionsgeschwindigkeit vorhanden. Für die Existenz dieser diffusionslosen Zustände sprechen vor allem die scharfen, von der Zeit unabhängigen Einwirkungsgrenzen chemischer Agentien auf die Mischkristallreihen (58).

Im Gegensatz hierzu stehen die interkristallinen Vorgänge bei erhöhter Temperatur. Bei etwa der halben absoluten Schmelztemperatur beginnt im Kristallgitter der Platzwechsel der Moleküle, d. h. eine innere Diffusion tritt auf. In diesem Temperaturgebiet beginnt sowohl die Vereinigung zweier gleichartiger Gitterstücke zu einem Gitter, die Rekristallisation, als auch die Durchdringungsfähigkeit zweier ungleichartiger Gitter. Mit weiter wachsender Temperatur nimmt sowohl die Zahl der Platzwechsel in der Zeiteinheit als auch die Durchdringungsgeschwindigkeit schnell zu. Hier soll nun ein Versuch gemacht werden, den Temperaturbereich einer beginnenden Diffusion auf einfache Weise graphisch zu lösen. Trägt man nämlich die Eindringtiefen gleicher Diffusionszeiten gegen die Temperatur auf, so erhält man ansteigende Kurvenäste. Verlängert man diese in Richtung tieferer Temperaturen, so sieht man, daß in einem bestimmten Temperaturgebiet mit Eindringtiefen zu rechnen ist, die praktisch gegen Null gehen.

In der Natur findet man mannigfaltige Diffusionsvorgänge. Da hier Untersuchungen an natürlichen Mineralien vorgenommen werden, ist hier noch die Erwähnung der Diffusionsvorgänge in der Erdrinde angebracht. Wenn sich in der Erdrinde verschiedene Phasen bei einer Temperatur ausreichender Teilchenbeweglichkeit in engem Kontakt befinden, so muß nach theoretischen und praktischen Überlegungen immer eine Diffusion stattfinden. Die Ansichten über den Anteil der Diffusion im festen Zustand bei der Gesteinsbildung gehen allerdings auseinander. Die "Transformisten" räumen ihr eine größere Bedeutung ein als die "Magmatiker". Während man nach Grubenmann und Niggli (59) nur mit einer Diffusion im engeren Raum rechnen kann, spricht Bugge (60) von einer "long-distance"-Wanderung. Nach dieser soll z. B. die Granitbildung durch Wanderung von Ionen und Molekeln

in oder entlang Kristallgittern möglich sein.

Die Aufklärung solcher Silikatbildungen hat neben Jander (61) vor allem Jagitsch (62, 63) durch Messungen mit verschiedenen tablettierten natürlichen Mineralien vorgenommen. Vor allem hat er die Diffusionsweiten von Alkalien bestimmt. Nach Extrapolierung von den Versuchszeiten auf geologische Reaktionszeiten erhält er für die relativ leicht beweglichen Alkaliionen nur eine relativ geringe Eindringtiefe, aus der der Schluß gezogen wurde, daß bei Gesteinsmetamorphosen unter Materiezufuhr mit der Mitwirkung anderer Einflüsse z. B. flüchtiger Phasen gerechnet werden muß.

Temp. °C	Schichtdicke nach 10^8 Jahren	
700	1000	cm
600	60	cm
500	1,8	cm

Auch hier soll aufgrund der Anregungen durch die vorstehenden Hinweise auf Theorien und Meßmethoden ein Thema über Diffusionsmessungen nach einfachen Methoden behandelt werden. Die erhaltenen Meßergebnisse können ein Beitrag zur Klärung geochemischer Probleme der Diffusion in der Erdkruste sein.

2 Problemstellung

Die Diffusion farbiger Metalloxide in farblosen natürlichen Mineralien sollte nach Vorversuchen an Sinterkörpern unter Hinzuziehung früherer Arbeiten untersucht und gemessen werden. Zur praktischen Durchführung bestand zunächst die Aufgabe, die benötigten apparativen Vorrichtungen zu erstellen, und zwar zur Versuchsdurchführung einen Ofen für Dauerbetrieb und zur Ausführung der Messungen eine Meßapparatur. Für die Versuchsdurchführung war die Diffusionstemperatur und -zeit so zu wählen, daß der Effekt in meßbarer Größe auftrat. Die Messung selbst sollte nach einem einfachen Verfahren unter Ausschluß der weitverbreiteten radioaktiven Methoden ausgeführt werden. Aus den Ergebnissen waren die Diffusionskoeffizienten D in cm^2/sec , aus der Temperaturabhängigkeit von D die Konstante D_0 in cm^2/sec und die Aktivierungswärme Q in kcal/mol zu berechnen.

311 Bau eines Silitstabofens für Temperaturen bis 1100°C

Bevor die Versuchsdurchführung besprochen wird, soll zunächst auf den Bau der verwendeten Apparaturen eingegangen werden. Der Ofen für die Diffusionsversuche mußte bei Daueroetrieb über Wochen eine gute Temperaturkonstanz gewährleisten. Weiterhin durfte der Heizraum keine verschiedenen Temperaturzonen aufweisen und mußte während des Versuches laufend Probenentnahmen gestatten. Anfängliche Versuche mit Heizdraht-Öfen erwiesen sich bald als Fehlschlag, da ihre Wicklungen für Dauertemperaturen über 1000°C ungeeignet waren. Geradezu ideale Heizkörper für Dauerbelastungen sind bekanntlich Silitstäbe, die ihre größte Lebensdauer haben, wenn sie nach Inbetriebnahme nicht mehr unter 500°C abgekühlt werden, da hierdurch eine Kristallisation des durch Luftoxydation aus SiC gebildeten SiO_2 verhindert wird.

Nach den eingangs erwähnten Anforderungen wurde ein Silitstabofen konstruiert und in folgender Anordnung gebaut. Um eine Quarzgutmuffel wurden in möglichst geringem Abstand zu ihr 10 Silitstäbe in gleichen Abständen angeordnet. Darüber wurde ein Gewölbe aus hochfeuerfesten Steinen aufgemauert. Die beiden Stirnwände wurden aus einer feuerfesten Masse geformt und gebrannt. Als Lager für die Silitstäbe waren je 10 Sinterkorund-Rohrstücke eingefügt worden. In der vorderen Stirnwand befand sich außerdem eine Öffnung zum Einschieben und zur Auflage der Muffel; an der Innenseite der hinteren nur eine Auflage. Als Wärmeisolation umgab den ganzen Ofen ein Blechmantel, der Hohlraum wurde mit Chamottemehl ausgefüllt. Als Verschuß der Quarzgutmuffel diente eine feuerfeste eingepaßte Steinplatte mit Durchbohrung für ein Thermoelement (s. Abb. 2). Zur weiteren Isolierung wurden die Fugen bei den Silitstäben und an der Quarzgutmuffel mit Asbestschnur abgedichtet. Je 5 Silitstäbe bildeten einen Stromkreis. Der Stromfluß und damit die Temperatur wurde durch Schiebewiderstände geregelt. (s. Abb. Nr. 1)

Für höhere Temperaturen bis 1550° diente ein weiterer Silitstabofen (s. Abb. Nr. 3). Hier waren 12 Silitstäbe parallel an der Decke des Heizraumes angeordnet. Die Isolierung bestand aus feuerfesten Steinen mit einem Blechmantel

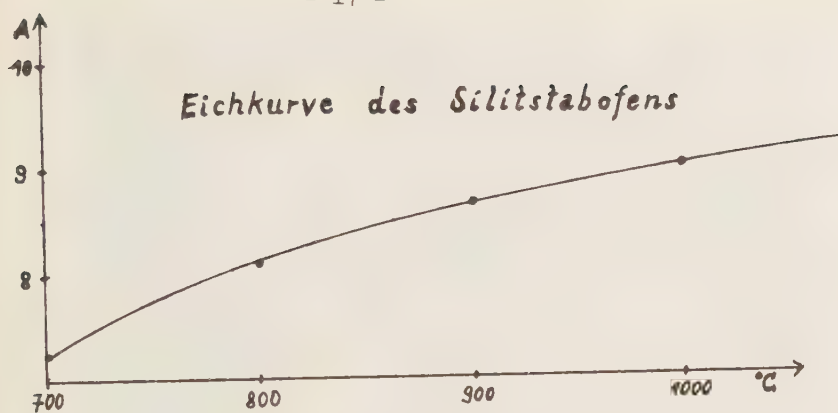


Abb. Nr. 1

Schnitt durch Silittstabofen (Maßstab: 1:4)

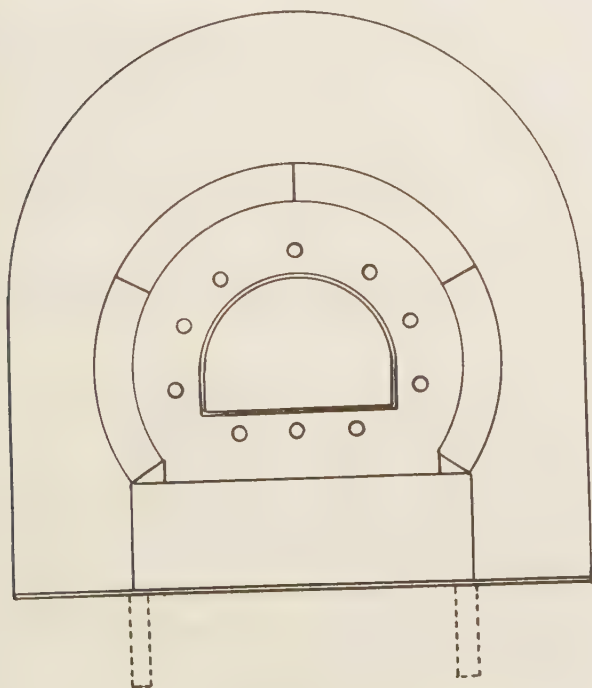


Abb. Nr. 2

als Abschluß. Die Tür war durch ein Hebelsystem nach oben zu öffnen. Durch eine verschließbare Durchbohrung in der Tür war eine Beobachtung des Ofeninnern während des Versuches möglich. Ein Thermoelement Pt/Pt, Rh wurde durch die Seitenwand eingeführt. Alle Öffnungen, an den Silitstäben, an der Tür und am Thermoelement waren mit Asbest gut abgedichtet. Der Ofen konnte daher auch als Schutzgasofen mit Stickstoff benutzt werden. Je 4 Silitstäbe waren zu einem Stromkreis zusammengefaßt. Die Regelung der Temperatur erfolgte mittels eines Drehstromtransformators mit 5 verschiedenen Spannungsabgriffen (s. Schalterskizze Abb. Nr. 5). Die damit erreichten Endtemperaturen sind aus einer Kurve abzulesen (Abb. Nr. 4). Die ursprünglich vorgesehene Regelung durch einen Thermostaten hätte zu große Temperaturschwankungen verursacht. Durch diese einfache Anordnung traten nur Temperaturschwankungen bis höchstens 10° in der Stromspitzenzeit am Abend auf.

Weitere Geräte, die zur Versuchsvorbereitung und Auswertung dienten, sollen hier noch kurz erwähnt werden.

1. Eine Gesteinsschleifmaschine, Fabrikat Dr. Reuter, mit Keilriemenantrieb, verstellbar auf 2 Drehgeschwindigkeiten. Die Zubehöerteile bestanden aus 12 verschiedenen Schleifscheiben für Grob- und Feinschliff und zum Polieren, weiterhin ein Sortiment Schleif- und Poliermittel, sowie Schmirgelpapier und Poliertücher.

2. Zur Feinpolierung dienten Handschleifscheiben für Diamantpaste, nach dem Hersteller Winter, sogenannte Winter-Boxen.

3. Ein Meßmikroskop für Auflichtmikroskopie zur Ausmessung der Einringtiefe des farbigen Diffusionspartners. Die Einheit der Mikrometerschraube betrug 10^{-2} mm.

4. Ein weiteres Mikroskop mit Kameraaufsatz mit Hilfsokular und Bildsucher, auswechselbarem Objektiv, auswechselbaren optischen Filtern und eingebauter Spezialbeleuchtungseinrichtung mit Spannungskonstanthalter. Hiermit wurden die Diffusionszonen auf Farbdias aufgenommen.

Die Versuchsdurchführung mit den hier aufgezählten Geräten wird an den betreffenden Stellen beschrieben.

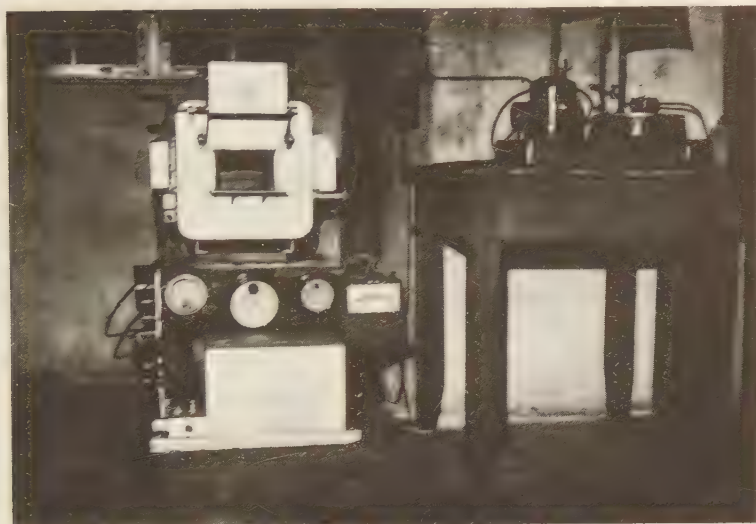


Abb. Nr. 3

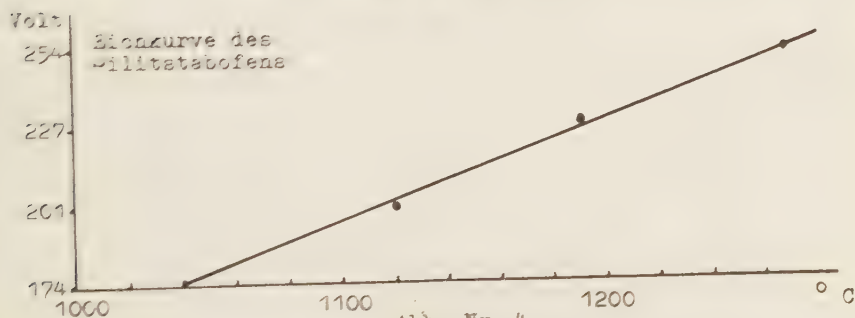
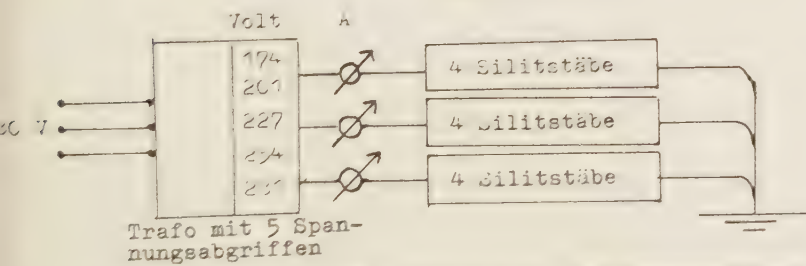


Abb. Nr. 4



Schaltenskizze zum Silitstobfen für Temperaturen
bis 1550°C

Abb. Nr. 5

312 Bau einer Photometriereinrichtung für Farbdias

Zum Photometrieren von Farbdias wurde eine einfache Anlage selbst konstruiert und gebaut. Der Hauptteil besteht aus einem Tubus, an dessen oberem Ende eine Photozelle lichtdicht, aber auswechselbar eingesetzt ist. Am unteren Ende ist eine verstellbare Spaltblende mit Feingewinde angeschraubt. Seitlich befindet sich ein schräg angesetztes Hilfsokular zur Justierung der Spaltblende und der Beleuchtungseinrichtung. Der Tubus läßt sich über eine Zahnstange in einer Gleitschiene bis zur Auflage der Spaltblende auf den Objektstisch bewegen. In einer Anordnung wie bei einem Meßmikroskop läßt sich der Tubus, mit samt der Bewegungsvorrichtung in vertikaler Richtung, mittels einer Mikrometerschraube in horizontaler Richtung bewegen. Unterhalb des Objektstisches befindet sich zentrisch unter der Spaltblende eine justierbare Lichtquelle mit Sammellinse. Diese ist durch einen massiven Bügel mit der Halterung des Tubus verbunden und läßt sich so, in gleichem Maße wie dieser, durch die Mikrometerschraube in horizontaler Richtung verstellen. Die Lichtquelle, eine 4 Volt-Birne, wurde aus dem Netz über einen Siemens-Spannungskonstanthalter einer Eingangsspannung $220\text{ V} \pm 15\%$ bei einer Ausgangsspannung $220\text{ V} \pm 1\%$ und einen regelbaren Trafo $0 - 12\text{ V}$ gespeist. Als Meßinstrument des Photostroms diente ein Multiflexgalvanometer MG 3, Dr. B. Lange, Berlin, mit einer Skaleneinteilung in 200 Teile, ein Teilstrich $= 2,4 \cdot 10^{-9}\text{ A}$ für die empfindlichste Einstellung. Die Öffnung der Spaltblende wurde durch Einschieben eines Satzes von Spionen aus Edelstahl bestimmt. (s. Abb. Nr. 6)

313 Eichung des Photometriergerätes

Bei der Eichung des Photometriergerätes kam es vor allem darauf an, die Galvanometerausschläge in ein günstiges Verhältnis zum Skalenbereich zu bringen, d. h. die maximalen Ausschläge, die bei den farblosesten Zonen der Dias zu erwarten waren, mußten am oberen Ende der Skala erscheinen. Hierdurch lagen die Galvanometerausschläge über den gesamten Skalenbereich gleichmäßig verteilt, d. h. im günstigsten Verhältnis gespreizt. In diesem Sinne mußte

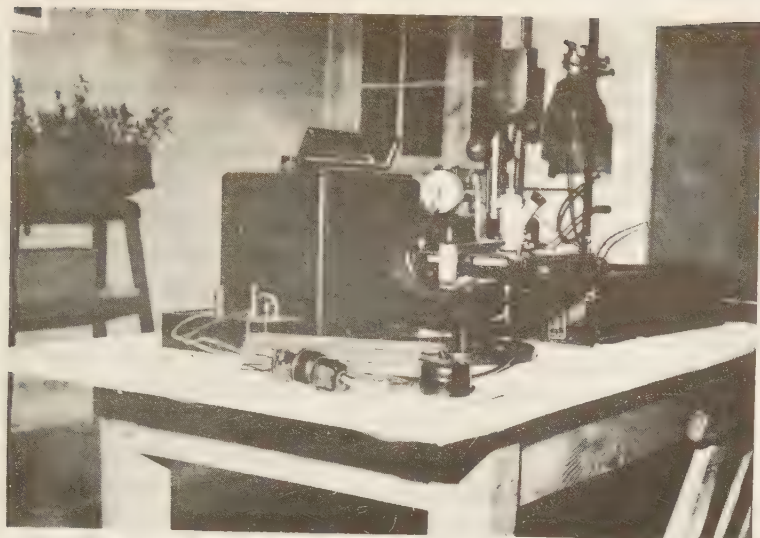


Abb. Nr. 6

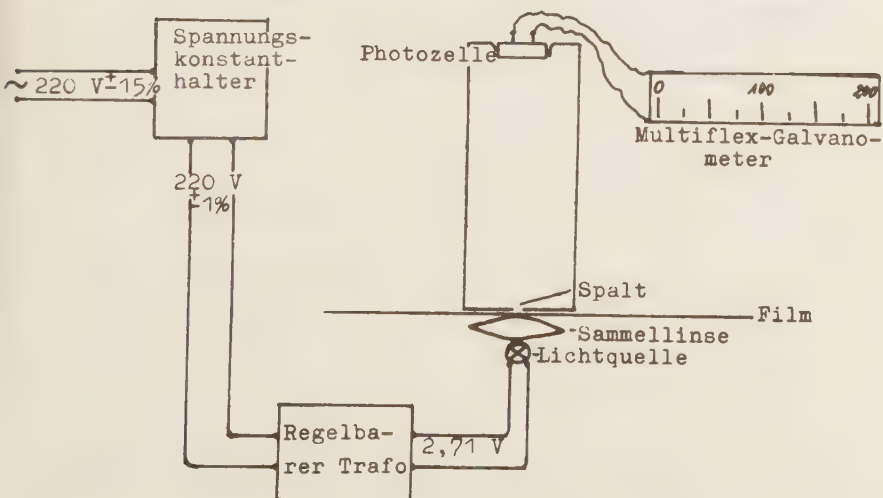


Abb. Nr. 7 Skizze zu dem Photometriergerät

nun einerseits die Beleuchtungsspannung und andererseits die Spaltbreite einreguliert werden. Bei der Spaltbreite mußte die durchschnittliche Breite der Diffusionszonen berücksichtigt werden, so daß für die schmalsten Zonen (ca. 1 mm auf den Dias) noch einige brauchbare Zahlenwerte erhalten wurden. Als zweckmäßigste Spaltbreite erwies sich 0,25 mm. Zur Eichung des Galvanometerausgangs diente ein Farbdia einer weißen Substanz (feingepulverter Oligoklas, tablettiert und gesintert). Durch Veränderung der Beleuchtungsspannung wurde ein Ausschlag von 200 ± 1 Skalenteilen eingestellt und nach etwa einer Stunde Laufzeit der Wert nachgestellt, nachdem sich durch Temperatúrausgleich konstante Bedingungen bei allen verwendeten Geräten eingestellt hatten. Dieser Wert blieb bei einer Beleuchtungsspannung von 2,71 V bis auf eine geringfügige Leistungsabnahme der 4 V-Glühbirne für über 100 Stunden Meßdauer konstant. Nach der Photometrierung eines jeden Dias wurde das Gerät mit der Testsubstanz überprüft, die Meßwerte waren somit streng reproduzierbar. Die einzigen Störungen waren Spannungsschwankungen im Lichtnetz, die zu den Stromspitzenzeiten vom Spannungskonstanthalter nicht mehr ganz kompensiert werden konnten.

321 Anforderung an die Mineralien

Nach der Behandlung des apparativen Teils soll nun auf die Auswahl des Untersuchungsmaterials eingegangen werden. Der ideale Versuchskörper für Diffusionsmessungen fest-fest ist zweifelsohne ein Einkristall, da hier in Beziehung auf die Gitterstruktur und die chemische Zusammensetzung eine Einheitlichkeit vorliegt, wie sie für derartige Messungen wünschenswert ist. Daher sind auch an ihnen, wie zahlreiche Literaturstellen beweisen (64), die meisten Messungen vorgenommen worden. Auch bei den zu Vorversuchen verwendeten Sinterkörpern war trotz der polykristallinen Form die chemische Einheitlichkeit noch streng gewahrt. Hat man aber als Versuchskörper natürliche Mineralien, an denen man exakte Messungen durchführen will, so hat man außer auf den kristallinen Aufbau noch auf Inhomogenitäten und Verunreinigung zu achten. Es sollten die Diffusionskoef-

fizienten der natürlichen Mineralien gemessen werden, d. h. alle Abweichungen von einer idealen Form, wie es zum Beispiel ein Einkristall darstellt, hatten einen Einfluß auf den zu findenden Koeffizienten. Um aber nicht allzu sehr streuende Werte zu erhalten, was bei wahlloser Verwendung bei beliebigen Stücken des betreffenden Minerals mit Sicherheit zu erwarten war, mußte eine Auswahl getroffen werden. Zur Ermittlung eines Durchschnittswertes hätten Mineralienstücke einer Durchschnittsbeschaffenheit ausgewählt werden müssen. Da die Eigenschaften der Mineralien aber unbekannt sind, war diese Auswahl nicht möglich. Aus diesem Grunde wurden die besten Stücke ausgesucht, vor allem grobkristalline und solche, die gutausgebildete Kristallflächen aufwiesen. Hierbei kam auch der Kristallaufbau einer Idealform am nächsten und die Unterschiede zwischen den verwendeten Versuchsobjekten wurden kleiner, womit eine geringere Streuung der Meßwerte zu erwarten war. Für die Auswahl geeigneter Mineralien waren weiterhin noch folgende Gesichtspunkte zu beachten: Die verwendeten Stücke mußten im Aufbau homogen sein, d. h. keine Risse und Sprünge aufweisen.

Da die Diffusion bei höherer Temperatur stattfand, mußten die Mineralien temperaturbeständig sein, und zwar durften sie:

- 1) keine niedriger schmelzenden Einschlüsse aufweisen
- 2) keine flüchtigen und oxydierbaren Bestandteile enthalten, z. B. auch keine Hydroxylgruppen
- 3) aufgrund von Spannungen und Modifikationsänderungen nicht springen oder von vielen kleinen Rissen durchsetzt sein.

Weiterhin mußte ihr Schmelzpunkt in einem gewissen Abstand über der Diffusionstemperatur liegen, da die Gefahr bestand, daß durch den Kontakt mit den als Diffusionspartner dienenden Metalloxiden an der Phasengrenzfläche eutektische Gemische auftraten und Störungen durch unerwünschte Schmelzvorgänge erfolgten. Aufgrund der angewandten Auswertungsmethoden mußten noch folgende weitere Anforderungen an die Mineralien gestellt werden:

- 1) Die Mineralien müssen farblos sein oder dürfen nur eine schwache Färbung aufweisen.

2) Sie müssen frei sein von dem bei dem Versuch verwendeten Oxid.

In der Natur kamen bei diesen Anforderungen selbstverständlich nur noch wenige Mineralien unter den natürlichen Oxiden, Pyroxenen, alkaliarmen Plagioklasen und silikatischen Halbedelsteinen in Betracht. In einem Falle, bei Magnesiumoxid, wurde auf glasklare künstliche Kristalle zurückgegriffen. Folgende Mineralien erfüllten die gestellten Anforderungen weitgehend: Bergkristall, Beryll, Bytownit, Dichroit, Disthen, Kassiterit, Korund, Labradorit, kristallines Magnesiumoxid, Oligoklas und Phenakit. Diese Mineralien wurden eingehend untersucht, in den Fällen, in denen eine Diffusion auftrat, wurden die Diffusionskoeffizienten aus der Eindringtiefe des farbigen Oxids berechnet, und versuchsweise eine Methode der Farbphotometrie zur Ergebniskontrolle angewendet. Eine weitere Gruppe von Mineralien, die größtenteils den Plagioklasen und Pyroxenen angehörte, aber die Anforderungen nur bedingt erfüllte, wurde gleichfalls in die Untersuchungen einbezogen. Es sind: Albit, Benitoit, Diopsid, Enstatit, Leucit, Mikroklin, Mondstein, Orthoklas und Rosenquarz. Die erhaltenen Ergebnisse sollen hier aber wegen ihrer schlechten Reproduzierbarkeit nicht erwähnt werden.

wegen starker Färbung oder Zersetzung bei höherer Temperatur wurden noch folgende Mineralien nach der Untersuchung als unbrauchbar erkannt: Anorthit, Cölestin, Granat, Granit, Flukspat, Olivin, Rutil und Schwerspat.

322 Vorbehandlung der Mineralien

Die verwendeten Stücke wurden nach den eingangs erwähnten Gesichtspunkten aus größeren Vorräten einer Mineralienhandlung persönlich ausgewählt. Durch die nun beschriebene Vorbehandlung sollte ihr natürlicher Aufbau trotz Temperaturerhöhung möglichst erhalten bleiben. Zunächst wurden sie im Trockenschrank langsam bis 200° steigend 2 Tage lang getrocknet. Sodann wurden sie in den Silitstabofen übergeführt und hier ganz langsam über 2 Tage bis auf die Diffusionstemperatur erhitzt. Nach der langsamen Abkühlung ergab sich schon die Entscheidung über die erwähnte Brauch- oder Unbrauchbarkeit nach eingehender Betrachtung. Die ver-

wendeten Mineralien überstanden diese Vorbehandlung mit nur geringfügigen Veränderungen. Die meisten, für die Versuche zu groß dimensionierten Stücke, mußten nun auf eine geeignete Größe gebracht werden. Sehr geeignet erwies sich ein Format von etwa 1 cm^3 , das sich leicht weiter bearbeiten ließ. Die beste Methode zur Zerkleinerung war das Zerschlagen der Stücke. Dies hatte noch dazu den Vorteil, daß die Mineralien in die ihnen ihrer Natur nach vorgegebenen Teile zersprangen, sei es an Kristallebenen oder sei es entlang schon vorhandener Sprünge. Die Bruchstücke waren sehr stabil und für die Versuche gut geeignet. Die anfallenden kleinen Splitter wurden pulverisiert und bei den Testmischungen mitverwendet. Bei der weiteren Behandlung kam es darauf an, geeignete Kontaktflächen an den Mineralien zu schaffen. Bekanntlich sind kristalline Festkörper mit Ausnahme der dem kubischen System angehörenden anisotrop. Das bedeutet aber, daß in Richtung der 3 Raumachsen 3 verschiedene Diffusionskoeffizienten gemessen werden könnten. Hier wurde dem soweit Rechnung getragen, daß die Kontaktflächen nur parallel bestimmter natürlicher Ebenen gelegt wurden. Bei den einzelnen Versuchsabschnitten wird dieses noch speziell vermerkt. Nach diesen Gesichtspunkten wurden die Versuchsstücke zur Schaffung von ebenen Kontaktflächen an einer bestimmten Seite zunächst mit gröberen Naßschleifmitteln auf der Schleifmaschine angeschliffen. Der weitere Schleifvorgang gestaltete sich so, daß hintereinander immer feineres Schleifmittel auf verschiedenen Schleifscheiben eingesetzt wurde, bis eine kratzerfreie, aber noch matte Schlifffläche entstand. Zur weiteren Behandlung wurde die Fläche auf Tuchscheiben, erst mit Polierrot und dann mit Magnesiumoxid, poliert. In den meisten Fällen wurde so eine ausreichend glatte Fläche erhalten. Nur bei Korund und Phenakit mußte die Fläche noch mit Diamantpaste auf einer Winter-Box nachpoliert werden. Um handliche etwa gleichgroße Stücke zu erhalten, mußten in den meisten Fällen scharfe Kanten und Spitzen, die der polierten Fläche gegenüber lagen, grob abgeschliffen werden.

323 Vorbereitung der Diffusionsversuche

Zu den ersten Diffusionsversuchen, die mit den Mineralien ausgeführt wurden, wurden als farbige Diffusionspartner natürliche oxidische Erze des Eisens, Kupfers und Mangans verwendet. Hierdurch sollte eine stärkere Anlehnung an mögliche natürliche Diffusionsvorgänge geschaffen werden. Und zwar wurden hierzu die oxidischen Erze gleichfalls an einer Fläche angeschliffen und poliert. Hernach wurden die polierten Flächen des Minerals und des Oxids aufeinandergepreßt und längere Zeit auf höherer Temperatur gehalten. Aber trotz feinsten Polierung konnte hierdurch kein genügender Kontakt an der Berührungsfläche geschaffen werden, folglich fand auch keine Diffusion statt. Bei den vorangegangenen Versuchen mit den Sinterkörpern, von denen auch ein Beispiel erwähnt wird, wurde farbiges Metalloxid auf den angeschliffenen farblosen Tabletten festgesintert und so ein guter Kontakt geschaffen. Hierdurch angeregt wurde ein einfaches Verfahren entwickelt, das einen guten Kontakt zwischen Mineralienprobe und Oxid gewährleistet. Zunächst wurde hierzu das sorgfältig ausgeglühte Metalloxid in einer ganz feinkörnigen Form benötigt, was durch längeres Pulverisieren leicht zu erreichen war. Es wurde in flachen Glühgeschälchen aus hochfeuerfestem Porzellan in einer Höhe von knapp 1 cm locker eingefüllt. Die vorbereiteten Mineralienstücke wurden mit der polierten Fläche in das Oxid eingedrückt und zur besseren Kontakthaltung mit einem feuerfesten Gewicht belastet. Nach dem vorsichtigen Erhitzen in dem Silitstabofen auf die Diffusionstemperatur, gegebenenfalls etwas darüber, war nach einigen Stunden das Oxid in einer steinharten Schicht von ca. 2 mm Dicke auf die polierte Fläche des Minerals fest aufgesintert. Die Abkühlung mußte ganz langsam erfolgen, um ein Abplatzen der Oxidschicht, die einen anderen Ausdehnungskoeffizienten als die Mineralien besitzt, zu vermindern. Natürlich war hierbei der Ausschuß beträchtlich, von 5 Ansätzen gelang vielleicht einer, aber die Mineralienstücke der unbrauchbaren Versuchskörper wurden nach Abschleifen immer wieder verwendet. Wie Prüfungen durch Anschleifen ergaben, war durch das Aufsintern in keinem Falle schon eine Diffusion erfolgt was für die Brauchbarkeit der Methode von großem Wert war.

33 Durchführung der Diffusionsversuche

Zur Diffusion wurden die Versuchskörper folgendermaßen angeordnet: Auf kleinen hochfeuerfesten Platten wurden die verschiedenen Versuchskörper mit gleicher Oxidschicht, mit dieser nach unten, aufgestellt. Um eine Verwechslung der Mineralien zu vermeiden, wurden diese anstatt einer Kennzeichnung nach einem bestimmten System angeordnet. Insgesamt wurden 4 Großversuche bei 4 verschiedenen Temperaturen ausgewertet. Bei 3 Versuchen betrugen die Versuchszeiten 5, 10 und 15 Tage, beim vierten Versuch 5, 10, 15, 20 und 25 Tage. Bei den ersten 3 Versuchen war der Ofen mit je 9 Serien für jedes Metalloxid beschickt, also stand für jede Versuchszeit eine Dreifachbestimmung zur Verfügung. Beim vierten Versuch waren es je 10 Serien, also für jede der 5 Versuchszeiten eine Doppelbestimmung. Der Ofen wurde wegen der Empfindlichkeit der Versuchskörper langsam und vorsichtig aufgeheizt. Die Serien waren nur im mittleren, temperaturkonstanten Ofenraum aufgebaut. Die vorderen und hinteren Hohlräume des Ofens waren zur Isolierung mit feuerfesten Steinen ausgefüllt. Bei der Probenentnahme in den Zwischenzeiten wurde der Ofen nur kurz geöffnet und die Serien schnell in einen vorgeheizten Tiegelofen übergeführt und dort langsam abgekühlt. Nach erfolgter Diffusion wurde die ursprüngliche Phasengrenze dadurch erkannt, indem vorher die Oxidschicht an einer Ecke entfernt worden war, so daß hier keine Diffusion stattfinden konnte. Beim Längsschnitt in Diffusionsrichtung lag dann in der Verlängerung dieser Kante die ursprüngliche Phasengrenze.

34 Herstellung von Testmischungen

Für die Testmischungen müssen die zugemischten Oxide von höchst erreichbarer Farbkraft sein, um die Färbung der Diffusionszonen möglichst natürlich zu erreichen. Beim Fe_2O_3 wurde dieses durch vorsichtiges Glühen von Eisenhydroxid erzielt, beim Cr_2O_3 durch Glühen von $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Ein leuchtend grünes NiO wurde durch Zufall beim Glühen von Nickelpulver in Pythagorasschalen bei 1260° an der Luft erhalten. Bei Kobaltoxid wurde ein käufliches Produkt von hoher Reinheit verwendet. Weniger gute Stücke von Mineralien wurden zunächst auf fast 1300° erhitzt und schnell ab-

gekühlt. Durch die Vorbehandlung erreichte man eine starke Sprödigkeit, und die Mineralien waren dann leichter zu pulverisieren. In einem großen Eisenmörser wurden sie möglichst fein zerstampft, darauf die feineren Anteile abgeseibt. Nach Abtrennung des Abriebs an Eisen mit einem starken Hufeisenmagneten wurde der feinere Anteil in einer Sinterkorund-Reibschale staubfein pulverisiert. Zu jeweils einem Gramm von dem pulverisierten Mineral wurden die farbigen Oxide in Prozentgehalten von 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 1,0, 1,5, 2,0 und 2,5 % zugewogen. Auch wurden versuchsweise Prozentgehalte unter 10^{-2} % zugemischt, doch ließen sich nur bei Kobalt- und Eisenoxid minimale Färbungen feststellen. Die Vermischung erfolgte im nassen Zustand, und zwar wurde Mineral und Oxid zu einem dünnen Brei bis zur Farbeinheitlichkeit verrührt, kurz an der Luft angetrocknet und noch feucht zu Tabletten von 8 mm Durchmesser gepreßt. Nach gründlicher Trocknung im Trockenschrank wurden die Tabletten zur Erzielung der mit den Diffusionszonen identischen Farbwerte bei der Diffusionstemperatur gesintert. So entstanden bei geschickter Behandlung porzellanharte Sintertabletten in kontinuierlicher Abstufung. Die Größe der Tabletten wurde so gehalten, daß bei einem eventuellen Farbschwund im Sintervorgang, der außer einer Verbindungsbildung auch noch eine Folge von Oxidverdampfung sein konnte, eine Gehaltsbestimmung nach der Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse gemacht werden konnte.

Da diese Herstellung von farbigen Standardskalen nur eine Näherungslösung darstellt, denn durch das Pulverisieren wird der natürliche Aufbau des Minerals gründlich zerstört, während er bei der Diffusionszone erhalten bleibt, wurde noch ein anderer Versuch unternommen, um zu Standardskalen zu gelangen, ohne den natürlichen Aufbau des betreffenden Minerals zu zerstören. Die Versuche liefen darauf hinaus, die verwendeten Oxide in verschiedener Konzentration in das Gitter des Minerals bei hoher Temperatur hineindiffundieren zu lassen, die Konzentration nach der Röntgenfluoreszenzanalyse zu bestimmen und in Beziehung zur Färbung als Standard zu verwenden. Hierzu wurden dünne geschliffene Plättchen der Mineralien in kleinen Forzellanschalen mit

wenig Nitratlösung der verwendeten Oxide verschiedener Konzentration übergossen. Nach Überführung in einen Tiegelofen wurde dieser langsam angeheizt, unter schwachem Sieden verdampfte das Wasser und zurück blieb schließlich das Nitrat in eingesetzter Menge auf den Plättchen. Die Temperatur wurde nun langsam erhöht, das Nitrat schmolz und bei weiterer Erhöhung diffundierte es in die Plättchen ein. Hier wurde es zum Oxid verglüht und färbte das Kristallgitter. Leider aber waren nach einigen Anfangserfolgen die Ergebnisse doch so unterschiedlich und selten reproduzierbar, daß sie für eine Auswertungsmethode völlig unbrauchbar war, so daß dieser Weg aufgegeben werden mußte.

35 Vorbereitung zur Messung der Diffusionszonen

Zur Messung der Diffusionszone erschien es zweckmäßig, einen Schnitt durch den Versuchskörper in "Diffusionsrichtung" zu legen. An eine Teilung durch Zersägen war wegen der großen Sprödigkeit nicht zu denken. Die beste Möglichkeit zu einem Präparat mit Übersicht nach Art eines Querschnitts zu gelangen, bestand in einem Anschliff in Diffusionsrichtung. Wichtig war hierbei, daß der Versuchskörper in seiner Anordnung erhalten blieb und nicht ein Abplatzen des Oxids an der Phasengrenze eintrat. Um diese Zerstörung der Körper zu vermeiden, wurden sie zur Hälfte in Kunststoffringen mit Picein eingebettet und der freiliegende Teil vorsichtig mit einem groben Naßschleifmittel auf verschiedenen Schleifscheiben abgeschliffen. Zuletzt wurden in rascher Folge immer feinere Naßschleifmittel verwendet, bis ein klares Schliffbild in der Anordnung Oxid-Diffusionszone-Mineral entstand. Die weitere Behandlung erfolgte durch Polieren auf Tuchscheiben mit Polierrot und Magnesiumoxid. Die Feinpolierung erfolgte auf einer Winter-Box mit Diamantstaub.

361 Messung der Eindringtiefen

Zur Ausmessung der Eindringtiefen wurde das schon erwähnte Meßmikroskop verwendet. Die in Kunststoffringe mit Picein eingebetteten Mineralien wurden waagrecht auf Objektträgern mit Plastilin festgeklebt und auf den Objektstisch des

Meßmikroskops gebracht. Das Fadenkreuz im Okular wurde auf die ursprüngliche Grenzfläche zwischen farbigem Oxid und farblosem Mineral eingestellt. Hierauf wurde das Fadenkreuz durch die Mikrometerschraube soweit verschoben, bis der senkrechte Strich am Ende der Diffusionszone stand und der Differenzbetrag abgelesen. Das Ende der Diffusionszone wurde durch Vergleich bestimmt. Als Standard diente das farblose Mineral, das in gleicher Weise gegläht, geschliffen und poliert worden war. Die Prüfung auf Farblosigkeit, durch die das Ende der Diffusionszone bestimmt war, erfolgte visuell auf Vergleich, wobei Versuchskörper und Standard gleichzeitig in das Blickfeld des Mikroskops gebracht wurden.

362 Bestimmungsversuche des Konzentrationsverlaufs in den Diffusionszonen

Ein weiterer Gedanke zur Messung der erfolgten Diffusion bestand darin, die farbige Diffusionszone des farbigen Oxids im farblosen Mineral nicht nur zur Messung der Eindringtiefe, sondern auch zur quantitativen Bestimmung heranzuziehen. Hierzu mußte die Annahme gemacht werden, daß die Färbungen der Diffusionszonen proportional der Konzentration des eindiffundierten farbigen Oxids war. Da die Diffusionszonen größenordnungsmäßig bei 10^{-1} mm lagen, kam von vornherein eine Messung ohne Vergrößerung nicht in Frage. Anfänglich wurde eine Meßanordnung ausprobiert, bei der das Schliffbild durch eine starke Lichtquelle intensiv beleuchtet wurde. Das vom Schliff reflektierte Licht fiel durch ein Meßmikroskop auf eine Photozelle, vor die eine verstellbare Spaltblende eingebaut war. Mit dieser Anlage einer "Reflexionsphotometrie" sollte die Diffusionszone Stück für Stück ausphotometriert werden. Die Methode scheiterte aus mehreren Gründen. Erstens reflektierten die farbigen Zonen ziemlich schwach, zweitens trat durch den Durchgang durch das Linsensystem des Mikroskops eine weitere Intensitätsverminderung auf und drittens mußten aus dem schon so geschwächten Lichtstrahl noch möglichst kleine Zonen durch die Spaltblende ausgeblendet werden, um wenigstens mehrere Werte von der nur ca. 10^{-1} mm breiten Diffusionszone zu erhalten. Die hierdurch in der Photozelle erzeugten Ströme waren etwa um den Faktor 10^4 zu schwach,

so daß sie mit einem Spiegelgalvanometer nicht mehr meßbar waren.

Weiterhin wurde eine Herstellung von Dünnschliffen zur sog. Durchlichtphotometrie in Erwägung gezogen, doch ist hierbei ein Zerbrechen der Schliffe an der Phasengrenzfläche so gut wie unvermeidbar.

363 Registrierung der Diffusionszonen auf Umkehrfilmen

Nach Scheitern dieser Auswertungsmethode wurde ein Weg beschritten, der ein Versuch einer "Durchlichtphotometrie" darstellt und mit dem schon beschriebenen, selbstkonstruierten Photometriergesät ausgeführt wurde. Zunächst wurden die Versuchskörper aus der Piceineinbettung entfernt und auf Objektträgern mit einer Plastilinpresse waagerecht in Plastilin eingebettet. Unter dem schon beschriebenen Mikroskop mit Photographiereinrichtung wurde durch das Hilfsokular die Diffusionszone entlang der Phasengrenze auf ihre Einheitlichkeit hin betrachtet. Auf eine markante, der durchschnittlichen Eindringtiefe entsprechende Stelle, wurde nun so eingestellt, daß links das Oxid und rechts das farblose Mineral und in der Mitte die Diffusionszone auf dem Bild erschienen. Die Belichtung erfolgte mit einer Speziallampe mit vorgeschaltetem Spannungskonstanthalter in konstanter Entfernung und immer mit gleicher Intensität. Auch die Belichtungszeit wurde streng konstant gehalten. Als Film diente der Agfa-Umkehr-Film CK 135, der auch deshalb verwendet wurde, weil gleichzeitig ein anschauliches farbiges Bildmaterial von den Diffusionszonen erhalten wurde. Die zu der Versuchsreihe gehörigen Testmischungen wurden unter den genau gleichen Bedingungen auf dem gleichen Film bei gleicher Vergrößerung aufgenommen.

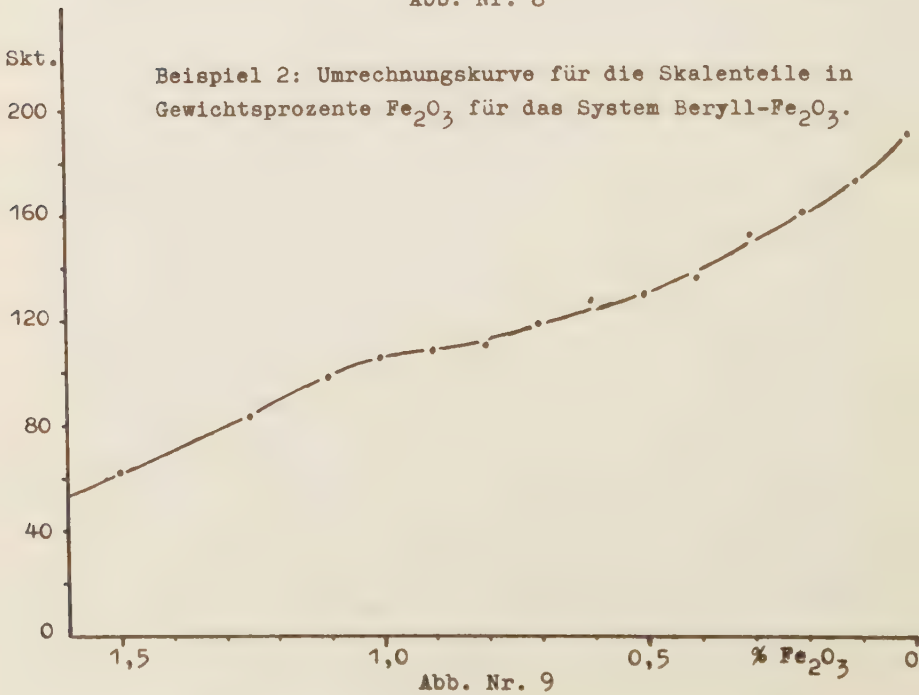
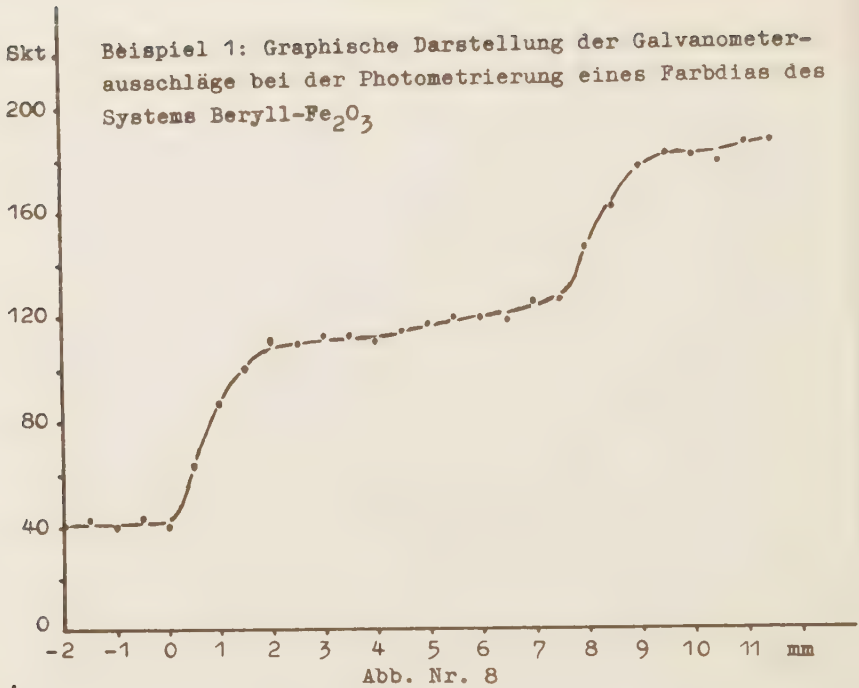
364 Auswertung der Farbdias mit dem Photometriergesät

Zur Auswertung der erhaltenen Dias wurde zunächst das Photometriergesät eine Stunde lang in Betrieb gehalten, um Fehlerquellen durch Temperaturänderungen des Spannungskonstanthalters und Regeltrafos oder Änderungen der Photozelle auszuschalten. Zur Messung wurden die Dias auf dem Meßtisch eingespannt, mit einer dünnen Glasplatte bedeckt und

es wurde sodann die Spaltblende mittels der beschriebenen Vorrichtung fest auf die Glasplatte aufgesetzt. Nicht bei allen Dias lag die Phasengrenze Oxid-Mineral genau parallel zu den seitlichen Bildkanten. Zur Korrektur mußte mit Hilfe des Hilfsokulars die Spaltblende parallel zur Phasengrenzfläche eingestellt werden, doch war dieses nur in einigen Fällen nötig. Die Anordnung zur Messung war nun folgendermaßen aufgebaut: Unter dem Meßtisch war eine Lichtquelle mit Sammellinse zentrisch unterhalb der Spaltblende angeordnet, zwischen beiden war das auszumessende Dia zwischen zwei Glasplatten eingespannt. Beim Meßvorgang überstrich nun die Spaltblende durch Vorschub mit der Mikrometerschraube auf der oberen Glasplatte gleitend das Dia, während die Lichtquelle in gleichem Maße mitgeführt wurde. Gemessen wurden nun die Galvanometerausschläge jeweils nach einem Vorschub von der eingestellten Spaltbreite und zwar alle 0,25 mm. Somit wurden die Färbungsunterschiede aneinanderliegenden 0,25 mm breiter Streifen in fortlaufender Folge als Galvanometerausschläge gemessen. Die Werte wurden graphisch dargestellt, auf der Abzisse wurde der Vorschub in der Vorschubseinheit und auf der Ordinate die Ausschläge, die sich zwischen 0 und 200 Skalenteilen bewegten, aufgetragen. Die Form der Kurven, die erhalten wurden, zeigt ein Beispiel auf Abb. (8). Wenn auch bei den Aufnahmen der Dias die Bedingungen immer streng gleichgehalten wurden, so kamen doch Helligkeitsunterschiede vor, durch verschiedene Reflexion oder einer Unterschiedlichkeit in dem Grundfarbton der Mineralien. Aber sie konnten dadurch korrigiert werden, daß sich auf jedem einzelnen Bild einer Versuchsreihe der gleiche Standard, das farbige Oxid befand, an dessen mittleren Galvanometerausschlagswert die übrigen Werte nach einem festgesetzten Durchschnittswert orientiert werden konnten. Bei dem mittleren Wert des farblosen Minerals lag der Fall ähnlich, auch hier mußten die Werte an einem ermittelten Durchschnittslichtwert für das betreffende Mineral orientiert werden. Das Ziel dieser Messung bestand darin, aus einer Anzahl von Werten einen mittleren Konzentrationsverlauf innerhalb der Diffusionszone zu ermitteln, aus dem der jeweilige Diffusionskoeffizient als Ergebniskontrolle errechnet wurde.

365 Registrierung und Auswertung der Testmischungen auf den Farbdias

Die Dias von den Testmischungen wurden unter den gleichen Bedingungen, gleicher Spaltbreite und gleicher Beleuchtungsspannung photometriert. Die graphische Darstellung, Abzisse = vor dem Sintern zugewogener Prozentgehalt an farbigem Oxid, Ordinate = Galvanometerausschlag, ergab die Umrechnungskurven Abb. (9) für die Photometerkurven der Dias. Die durch Umrechnung erhaltenen Ordinatenwerte stellen den durch photometrischen Vergleich ermittelten Konzentrationsverlauf des farbigen Oxids in der Diffusionszone dar. Die Abzissenwerte mußten noch durch den Vergrößerungsfaktor der Dias (43,15) geteilt werden. Aus den sich hieraus ergebenden Kurven wurde jeweils versuchsweise ein mittlerer Konzentrationsverlauf für die hier beschriebenen Systeme bestimmt und im experimentellen Teil für 2 Temperaturen und je 3 verschiedene Versuchszeiten (5, 10, 15 Tage) graphisch dargestellt. Aus der insgesamt überdiffundierten Stoffmenge wurden zum Vergleich die Diffusionskoeffizienten ermittelt, indem aus den erhaltenen Konzentrationskurven eine durchschnittliche Konzentration für die Diffusionszonen ermittelt wurde. Diese Methode der Festkörperkolorimetrie stellt eine Weiterentwicklung der auf Seite 40 beschriebenen Methode des visuellen Vergleichens anhand von Standardskalen dar. Die erhaltenen Meßergebnisse sind im experimentellen Teil dargestellt.



4 Diffusionsmessungen an gesinterten Oxidtabletten

Die Reihe der Diffusionsmessungen wurde durch die Untersuchung an farblosen Metalloxiden begonnen, deren Ausführung hier anfangs besprochen werden soll. Diese Versuche dienten einmal zur Erprobung der angewandten Methoden, die im wesentlichen für die nachfolgenden Diffusionsmessungen an Mineralien Anwendung fanden; weiterhin dienten sie allgemein dazu, Erfahrungen über die Versuchsdurchführung zu sammeln, weil oxidisches Versuchsmaterial in beliebiger Menge hergestellt werden konnte, während die verwendeten Mineralien nur in Mengen von einigen hundert Gramm vorhanden waren.

41 Verwendete Oxide

Als farblose Oxide wurden zwei hochschmelzende Vertreter, Al_2O_3 und MgO und eines mit mittlerem Schmelzpunkt, TiO_2 ausgewählt. Die Diffusionsversuche mit TiO_2 sollen hier als Beispiel erwähnt werden. Als farbiger Diffusionspartner diente ein Eisenoxid, das etwa der Zusammensetzung Fe_3O_4 entsprach und welches durch Verglühen von reinem Eisen an der Luft gewonnen wurde. Als zweiter Diffusionspartner mit niedrigerem Schmelzpunkt wurde ein reines Kupferoxid verwendet.

42 Vorbereitung der Versuchskörper

Es gibt in der Literatur zwei grundlegend verschiedene Methoden, um Diffusionsmessungen an oxidischen Systemen durchzuführen. Bei der ersten, der sogenannten Pulverreaktion, werden die Substanzen staubfein zermahlen und in- nig miteinander vermischt und sodann bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Zeit lang erhitzt. Diese Versuche sind in mannigfaltiger Kombination ausgeführt worden, eine Übersicht darüber gibt Hedvall (65). Bei der Bestimmung verfährt man so, daß meistens die unverbrauchten Reaktionspartner mit einem solchen Lösungsmittel herausgelöst werden, welches das Reaktionsprodukt zurückläßt. Der diffundierte Prozentsatz kann dann gewichtsanalytisch bestimmt werden. Zur anderen Versuchsart, bei der die Dif-

fusion als eine in der Zeiteinheit fortschreitende Zone erscheinen soll, benötigt man vor allem geeignete Versuchskörper. Tabletten erwiesen sich als sehr geeignet, weil sie leicht herzustellen waren (55); denn es wurde darauf verzichtet, käufliches Sintermaterial als Versuchskörper zu verwenden. Dieses war nämlich oft nicht in erforderlicher Reinheit zu erhalten, auch waren die Sintertemperaturen und Sinterzeiten nicht genau bekannt.

Die Herstellung der Titandioxidtabletten erfolgte folgendermaßen: Titandioxid (reinst) wurde in lufttrockenem Zustand verwendet oder zusätzlich noch leicht angefeuchtet, da ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt die Stabilität der Tabletten sehr förderte. Zunächst wurde es mit einem Stempel in der Matrize festgestampft. Mit einem Einsatz aus gehärtetem Edelstahl wurden in einer Tablettenpresse Tabletten von 15 mm Durchmesser und ca. 20 mm Dicke gepreßt. Die Festigkeit der Tabletten war bemerkenswert. Sie zeigten an der Oberfläche, je nach Druckanwendung, einen mehr oder weniger spiegelnden Glanz. Zur Vorsinterung wurden die Tabletten in einem Tiegelofen ganz langsam auf 1000°C erhitzt und einen Tag lang auf 1000°C gehalten. Nach langsamem Abkühlen zeigten sich an vielen Tabletten Risse und Sprünge, ein Teil, etwa 20 %, war durch Zerfall sogar ganz unbrauchbar geworden. Die Tabletten, die nur Risse auf dem Zylindermantel zeigten, konnten dadurch ausgebessert werden, daß sie in Titandioxidpulver gewälzt wurden. Dabei setzten sich die Risse zu, teilweise mußte das Titandioxid mit den Fingern in die Risse gedrückt werden. Durch wiederholtes Brennen konnten auf diese Weise sehr brauchbare Tabletten hergestellt werden, die einen fast glatten Zylindermantel aufwiesen. Jetzt erst konnte der eigentliche Sintervorgang beginnen. Die Tabletten kamen in einem Sinterkorundtiegel in einen Silitstabofen und wurden 2 Stunden bei 1400°C gesintert. Die Anheizdauer betrug jeweils 4 Stunden, die Abkühlungszeit 3 Stunden. Die brauchbaren Tabletten wurden herausgesucht, eventuell kleine Risse mit Titandioxid verschmiert und noch zweimal 2 Stunden auf 1400° erhitzt. Hiernach waren die Tabletten etwas härter als Porzellan. Sie waren bis auf einen Durchmesser von 11 - 12 mm und ei-

ne Dicke von 16 - 17 mm zusammengesintert und erschienen auch schon unter dem Mikroskop einheitlich dicht. Trotzdem wurden noch zur Kontrolle einige Tabletten bei ca. 1500°C im Tammann-Ofen noch einmal nachgesintert. Es trat hierbei aber kein Schwund mehr auf, die Härte nahm auch nicht mehr zu. Dies wurde als Beweis gewertet, daß die Sinterkörper ihre größte Dichte erreicht hatten, und somit ein einheitliches Versuchsmaterial vorlag. Für Parallelversuche wurden Tabletten aus Aluminiumoxid und Magnesiumoxid nach ähnlichen Verfahren hergestellt. Die als farbige Diffusionspartner dienenden Metalloxide wurden aus den Metallen (Eisen und Kupfer) durch Glühen an der Luft bei 1000° hergestellt.

43 Herstellung von Standardskalen

Um den Konzentrationsabfall innerhalb der Diffusionszonen zu ermitteln, wurde folgendes einfaches Verfahren angewandt: Da die Diffusionszonen nur innerhalb der Tabletten des farblosen Metalloxyds bestimmt werden sollten, und die Zonen eine dem Konzentrationsabfall direkt proportionale Farbabschwächung bzw. Farbänderung zeigten, wurde diese Tatsache folgendermaßen zur Messung ausgenutzt. Die verwendeten Oxide TiO_2 , Fe_3O_4 und CuO wurden kurz gegläut und in den Mischungskombinationen TiO_2 - Fe_3O_4 und TiO_2 - CuO hergestellt. Die Prozentzahlen betrugen jeweils von farbigem in dem farblosen Oxid, 0,1; 0,2 bis 1,0; 1,5; 2; 2,5; 3; 4 bis 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 und 50 %. Die Mischungen wurden in einer geräumigen Reibschale so innig verrieben, bis sie unter dem Mikroskop als homogene Mischungen erschienen. Wie die Testtabletten der Mineralien, mußte das Gemisch noch bei der Diffusionstemperatur gesintert werden. Hierbei trat dann eine sogenannte Pulverreaktion auf, die eine Farbtonverschiebung in Richtung der Farbtöne der Diffusionszonen aufwies. Zur Herstellung der Testreihen wurden die durch das Sintern leicht zusammengebackten Pulvermischungen vorsichtig zerdrückt - ein nochmaliges Verreiben mußte vermieden werden, weil es durch eine "weißverschleierung" zur Aufhellung des Testpulvers führte - und in dünner Schicht zwischen zwei po-

lierten Stahlplatten mit mehreren Tonnen Druck auf Tesafilmstreifen aufgepreßt. Hiervon wurden jeweils ca. 1 mm breite Streifen herausgeschnitten und zu fortlaufenden Farbstestskalen zusammengefügt, die mit Prozenteinteilungen auf Objektträgern befestigt wurden.

44 Herstellung der Versuchssysteme

Durch die vielfachen Sintervorgänge waren die Stirnflächen der Titandioxidtabletten mehr oder weniger rauh geworden. Für die Herstellung der Versuchssysteme war aber, wie bei den Mineralien, eine glatte Oberfläche von großer Wichtigkeit. Hierzu wurden die Tabletten zentrisch in eine Drehbank eingespannt und auf beiden Seiten mit einer Sinterkorundscheibe sorgfältig plangeschliffen. Anschließend wurden die Flächen mit Poliermittel auf einer Tuchscheibe auf Hochglanz gebracht.

Die Hauptschwierigkeit bei der Durchführung der Versuche bestand in einer guten Kontakthaltung der Diffusionspartner. Bei Versuchen, bei denen farblose mit farbigen Oxidtabletten in Kontakt gebracht wurden, wurde diese Schwierigkeit dadurch gelöst, daß ein leichter Druck von ca. 1 - 2 kg/cm auf die Tabletten ausgeübt wurde. Aber das war ein im Ofenraum sehr platzraubendes Verfahren, weil die Gewichte mit im Ofenraum lagen und miterhitzt wurden. Es wurden auch Versuche gemacht, die Tabletten von außen her mit Gewindestiften zusammenzupressen. Auch mit von außen belasteten Stempeln, die die Tabletten zusammenpressen sollten, wurden Versuche angestellt. Aber alle diese Probleme wurden nur teilweise oder unvollständig gelöst, weil einesteiis das verwendete Material den hohen Temperaturen auf die Dauer nicht standhielt, andererseits durch die in den Ofenraum eingeführten Gewindestifte und Stempel die Temperatur nicht konstant gehalten werden konnte. Weiterhin konnte man den Versuch schlecht unterbrechen und somit nur immer eine Diffusionszeit messen.

Es wurde daher für die folgenden Versuche eine neue Methode erdacht, bei der Raum gespart wurde, ein guter Kontakt gewährleistet war und bei der während des Versuches die einzelnen Proben entnommen werden konnten. Die Kontakthalter

und die farbigen Diffusionspartner wurden einfach in einem Stück vereinigt. Auf der Drehbank wurden paarweise Metallscheiben (Eisen und Kupfer) von 10 bzw. 5 mm Stärke und 50 bis 80 mm Durchmesser hergestellt und in der Mitte durchbohrt. Die Metallscheiben wurden in einem Tiegelofen bei 1000°C 15 Stunden lang stark anoxydiert und ganz vorsichtig abgekühlt, so daß die Oxidschicht nicht abplatzen konnte. 7 - 10 Titandioxidtabletten wurden jeweils zwischen ein Plattenpaar gebracht. Mit einer starken Schraube des gleichen Metalls wurde das Plattenpaar fest zusammengezogen, so daß die Tabletten dazwischen unter einem gewissen Druck standen und einen guten Kontakt mit der auf den Metallen haftenden Oxidschicht hatten. Mit diesen sogenannten "Paketen" der beiden Systeme $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ und $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ wurden die Versuche durchgeführt. Der Silitstabofen blieb während der gesamten Zeit kontinuierlich auf der Diffusionstemperatur. Die "Pakete" wurden nach bestimmten Versuchszeiten in einen vorgeheizten Tiegelofen übergeführt und dort langsam abgekühlt, ohne daß der Versuch unterbrochen und der Ofen ausgeschaltet wurde. Sie lagen in der Quarzgutmuffel auf einer Unterlage aus einer 8 mm starken Chamotteplatte, die dick mit grobem Aluminiumoxid bestreut war, damit sie nicht anbacken konnten und leicht herauszunehmen waren. Die Frage der Kontakthaltung und Druckausübung löste sich bei dieser Anordnung in einer sehr einfachen Weise, weil die Metallscheiben zu Beginn der Versuche noch nicht ganz durchoxydiert waren, jedoch während der Diffusionszeit ziemlich schnell durchoxydierten, was mit einer Volumenzunahme der Metallscheiben verbunden war. Dadurch übten die jetzt entstandenen Eisen- bzw. Kupferoxidplatten einen größeren, aber nicht meßbaren Druck aus und sorgten für eine sehr gute Kontakthaltung (s. Abb. 10).

45 Messung und Auswertung der Versuchsergebnisse

Nach der langsamen Abkühlung wurden die "Pakete" vorsichtig auseinandergebrochen, was leicht gelang, da das Metall fast durchoxydiert war. Mit dem anhaftenden Metalloxid wurden die Tabletten in Diffusionsrichtung halbiert und, wie bei den Mineralien, die Flächen plangeschliffen und poliert.

Als Versuchsergebnis wurden in den Titandioxidtabletten Diffusionszonen der farbigen Diffusionspartner Fe_3O_4 bzw. CuO festgestellt.

Zunächst wurden unter dem Mikroskop (Beschreibung s.S. 18) die Gesamteindringtiefen in den beiden Systemen gemessen (s. Tab. 1 und 2). Bei dem System TiO_2 - Fe_3O_4 zeigte sich ein Konzentrationsabfall innerhalb der Diffusionszone. Hier wurde anhand der Standardskalen durch visuelles Vergleichen der Konzentrationsabfall, ähnlich wie bei der Bestimmung der Eindringtiefe, größenordnungsmäßig ausgemessen. Die in Diffusionsrichtung gespaltenen polierten Tablettenhälften wurden auf einem Objektträger, mit der Spaltfläche nach oben, mit Plastilin festgeklebt. Sodann wurde das Fadenkreuz des Mikroskops genau auf den Anfang der farbigen Diffusionszone eingestellt. Die Messung wurde nun so ausgeführt, daß die Mikrometerschraube am Meßmikroskop jeweils um $1/100$ mm weitergedreht wurde. Hierdurch wurde ein schmaler Streifen der Farbzone durch den senkrechten Strich des Fadenkreuzes abgetrennt. Er konnte jetzt visuell mit der hergestellten prozentualen Standardskala verglichen werden. Dazu wurde die Standardskala so neben der Tablettenhälfte in gleicher Höhe angebracht, daß beide im Blickfeld des Meßmikroskops lagen. Jetzt wurde die Standardskala solange verschoben, bis ein Skalenfeld und der durch das Fadenkreuz abgetrennte Bereich in der Farbe übereinstimmten. Die Prozentzahl konnte jetzt auf einer angebrachten Skala abgelesen werden. Die Grenze der noch mit dem Auge erfaßbaren Färbung lag bei 0,1 % farbigem Oxidanteil. Bei dieser Zone wurde die Messung beendet und der ausgemessene Teil als Gesamtdiffusionszone betrachtet. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt und in Abbildung (12) graphisch dargestellt.

Bei dem System TiO_2 - CuO wies die Diffusionszone einen einheitlichen Farbton auf, ein Vergleich mit der Standardskala ergab einen Wert zwischen 10 und 15 % CuO .

Bei den beiden Systemen erlaubte die Dicke der Diffusionszonen eine zusätzliche analytische Bestimmung der Prozentanteile an Fe_3O_4 bzw. CuO . Hierzu wurden die Metalloxidreste von der einen und die Tablette von der anderen Seite her so-

weit abgeschliffen, daß nur der Bereich der Diffusionszone übrigblieb. Dieser wurde pulverisiert, mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, und für Fe_3O_4 für die 3 Versuchszeiten 9,67; 11 und 13 % und für CuO 19,6; 24,3 und 24,9 % gefunden.

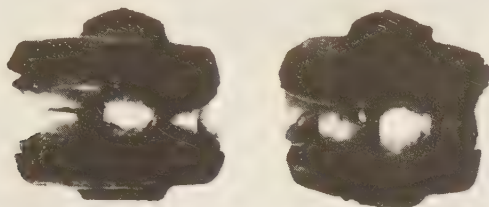


Abb. Nr. 10. Seitenansicht der "Pakete" des Systems $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$. In der Abb. sind die Diffusionszonen des Fe_3O_4 in den oberen und unteren Enden der TiO_2 -Tabletten zu erkennen.

451 Für die Eindringtiefen von Fe_3O_4 in TiO_2 wurden folgende Werte gemessen: (Versuchsdauer in Tagen, Eindringtiefe in mm)

Tabelle Nr. 1

	900°C			1000°C		
	7	14	21	7	14	21 d.
	1,98	3,38	4,5	3,88	6,18	8,9
	2,23	3,84	4,4	4,23	6,39	9,1
	2,14	3,68	5,1	3,95	6,27	8,7
	2,26	3,56	4,8	4,15	6,56	10,1
	2,04	3,45	5,2	3,78	5,98	7,8
Mittelwerte	2,13	3,63	4,8	3,99	6,28	8,9

Aus den Mittelwerten wurden folgende Diffusionskoeffizienten in $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot 10^{-10}$ nach der auf Seite 11 erwähnten Beziehung berechnet:

3,75 5,50 6,4 13,0 16,0 21,8

Die Berechnung des letzten Wertes (1000° , 21 Tage) soll hierfür und auch für die folgenden Ergebnisse als Berechnungsbeispiel dienen.

Aus der Beziehung $D = x^2 / 2c_A t$ (cm^2/sec), wobei x die Eindringtiefe, c_A die Anfangskonzentration des farbigen Diffusionspartners und t die Zeit bedeuten, ergibt sich nach Einsetzen der Werte

$$D = (0,89)^2 / 2 \cdot 100 \cdot 21 \cdot 86400$$

$$D = 2,18 \cdot 10^{-9} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$$

Zum Vergleich soll hier noch nach der auf Seite 12 erwähnten Formel der Diffusionskoeffizient aus dem Konzentrationsverlauf (vergl. S. 45) berechnet werden. Sie lautet:

$$D = s^2 \cdot \pi / q^2 \cdot c_0^2 \cdot t$$

s ist die in der Zeiteinheit überdiffundierte Substanzmenge, q ist der Querschnitt (hier = 1), für c_0 wurde die Konzentration des farbigen Oxids unmittelbar an der Phasengrenzfläche in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ eingesetzt, t ist wieder die Zeit in sec.

Zur Bestimmung von s wurde die Beziehung verwendet:

$$s = r^2 \pi \cdot x \cdot d \cdot (\text{mittlerer Prozentanteil an farbigem Oxid in der Diffusionszone}) / 100$$

$r^2 \pi$ sei wieder = 1, x = die Eindringtiefe, d = die Dichte des farbigen Oxids.

Für s ergibt sich:

$$s = 1 \cdot 0,89 \cdot 5,18 \cdot 8/100; \quad s = 0,37 \text{ g}$$

Bei der Berechnung von D erhält man:

$$D = (0,37)^2 \cdot 3,14/1 \cdot (2,5)^2 \cdot 21 \cdot 86400$$

$$D = 3,80 \cdot 10^{-9} \text{ (cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$$

Das Ergebnis zeigt eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit dem aus der Eindringtiefe errechneten Wert.

Wie im angeführten Beispiel wurden auch alle folgenden Vergleichswerte berechnet.

452 Der Versuch des Systems $\text{TiO}_2\text{-CuC}$ ergab folgende Werte:
(Versuchsdauer in Stunden, Eindringtiefe in mm)

Tabelle Nr. 2

800°C			900°C		
100	200	300	100	200	300 h.
0,84	1,12	1,41	1,24	2,38	2,48
0,72	1,31	1,32	1,22	1,98	2,20
0,96	1,38	1,68	1,54	1,84	2,10
0,81	1,07	1,68	1,58	1,92	2,68
0,71	1,23	1,42	1,84	1,97	2,23
			1,74	1,87	2,46
			1,47	2,42	2,73
			1,80	1,94	2,52
			1,54	2,41	2,21
			1,72	2,28	2,38
Mittelwerte	0,81	1,22	1,52	2,10	2,40

Aus den Mittelwerten ergeben sich die Diffusionskoeffizienten in $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot 10^{-10}$:

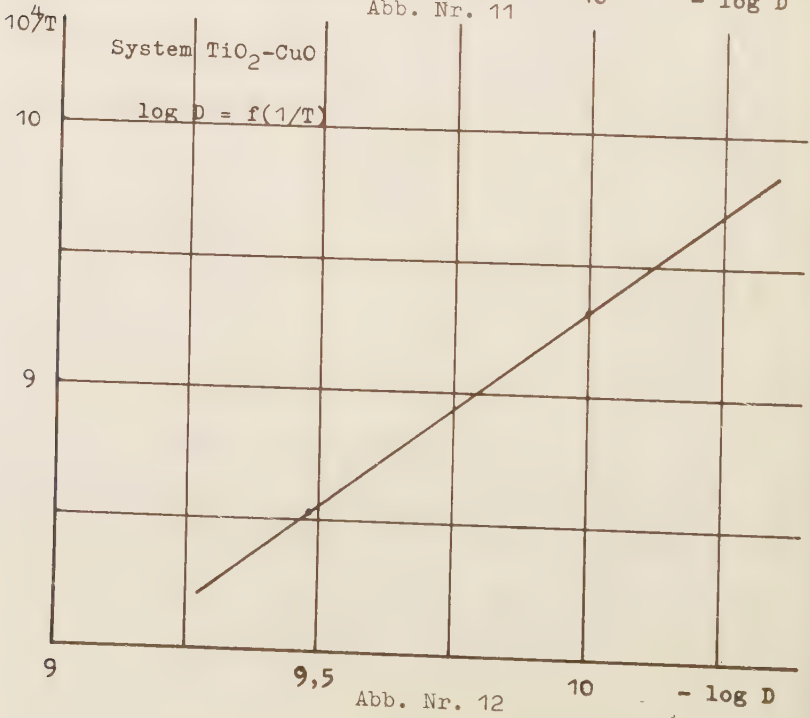
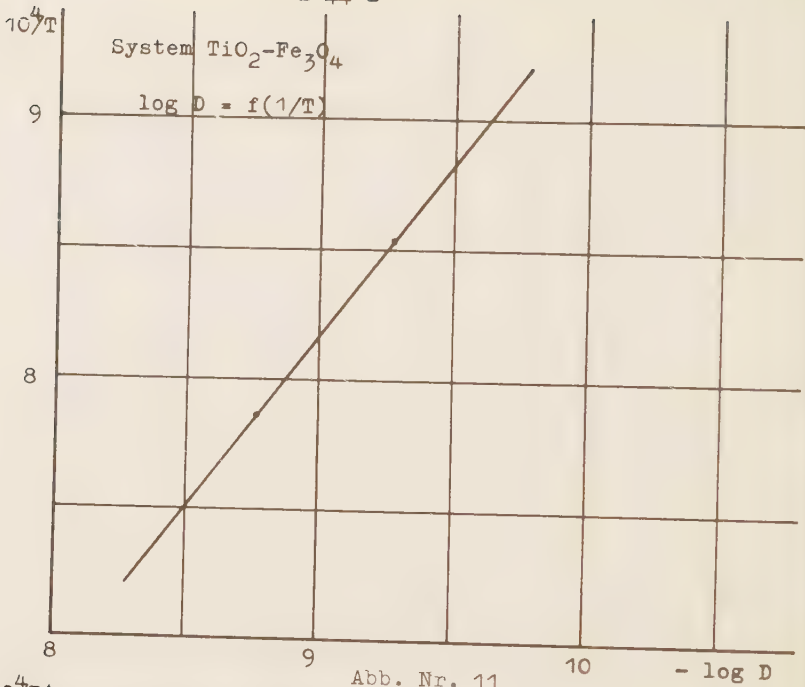
1,0 1,0 1,0 3,8 3,2 3,0

Die mittleren Diffusionskoeffizienten der beiden Systeme betragen:

$\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$	D in cm^2/sec	log D
900°C:	$5,2 \cdot 10^{-10}$	- 9,28
1000°C:	$1,7 \cdot 10^{-9}$	- 8,77

$\text{TiO}_2\text{-CuO}$		
800°C:	$1,0 \cdot 10^{-10}$	-10,00
900°C:	$3,3 \cdot 10^{-10}$	- 9,48

Zur Bestimmung von D_0 und Q für die Temperaturabhängigkeit von D wurde log D gegen $10^4/T$ graphisch aufgetragen.



Für den Konzentrationsverlauf der 3 Versuchszeiten innerhalb der Diffusionszonen des Systems $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ wurden folgende Werte nach der visuellen Vergleichsmethode gefunden.

Tabelle Nr. 3

Eindring- tiefe in mm	7	14	21 Tage
0,1	12,5	14,5	14,5
1	9	11	11
2	7	8	8,5
3	5	8	7,5
4	0,1	7	7,5
5		4	7
6		2	7
7			6
8			3
9			0,1

Aus den Werten der Tabelle Nr. 3 ergibt sich eine mittlere Konzentration an Fe_3O_4 für alle 3 Versuchszeiten zu ca. 8 %.

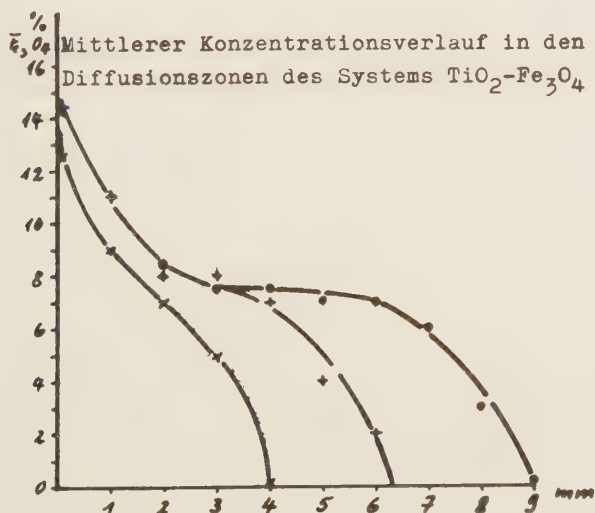


Abb. 13

(Graphische Darstellung zu Tabelle Nr. 3)

Es existieren eine Reihe von Arbeiten über das Titandioxid, die eine Mischoxidbildung mit einer Reihe von Metalloxiden auf dem Wege der Pulverreaktion zum Gegenstand haben. Die meisten Untersuchungen stammen von Tammann (66) und Jander (67,68). In den Arbeiten wird gezeigt, daß hier in erstaunlich geringer Reaktionszeit Umsätze bis zu 100 % erzielt wurden. Den Anstoß für die hier durchgeführte Messung am System $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ gab die Arbeit von Tammann (66), in der der Umsatz zwischen FeO und TiO_2 beschrieben und eine Reaktionsgleichung $2 \text{FeO} + \text{TiO}_2 = \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ zur Bildung von Eisentitanat dafür gefunden worden ist. Hier wurde nun anstatt FeO Hammerschlag verwendet, ein Analyseergebnis zeigte, daß das entstandene Produkt etwas eisenreicher war als der Formel Fe_3O_4 entsprach. Folglich war hier als Diffusionspartner genügend zweiwertiges Eisenoxid vorhanden, so daß man hier auch in der orangegefärbten Diffusionszone mit einer Eisentitanatbildung rechnen kann. Bei der graugrünen Diffusionszone des Systems $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ kann gleichfalls mit der Bildung eines Kupfertitanats gerechnet werden.

Zur Ermittlung der Konstanten Q (Ablöseenergie) und D_0 für die Gleichung der Temperaturabhängigkeit von D , $D = D_0 \exp - Q/RT$ wurden die Mittelwerte der errechneten Diffusionskoeffizienten als Funktion von $-\log D = f(1/T)$ aufgetragen. Aus den Richtungsfaktoren der erhaltenen Geraden wurden die Werte für Q und D_0 berechnet. Es ergab sich für die Temperaturabhängigkeit von D der beiden Systeme

$$1. \text{ System } \text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4 : \log D = - 2,66 - 35800/RT \cdot \log e$$

$$\text{hieraus folgt} \quad D = 2,19 \cdot 10^{-3} \exp (- 35800/RT)$$

$$2. \text{ System } \text{TiO}_2\text{-CuO} : \log D = - 3,79 - 30700/RT \cdot \log e$$

$$D = 1,62 \cdot 10^{-4} \exp (- 30700/RT)$$

Das hier als Beispiel gebrachte System von Sinterkörpern weist eine extrem große Einaringtiefe des farbigen Oxids auf. Auch der Stoffmengentransport ist ziemlich hoch. Diese Erscheinungen lassen sich nur so erklären, daß bei den verhältnismäßig porösen Sinterkörpern im wesentlichen eine Oberflächen- und Korngrenzendiffusion erfolgt ist. Eine echte Gitterdiffusion spielte hier nur eine untergeordnete Rolle.

5 Messungen an kristallisiertem Magnesiumoxid

Nach der Behandlung der Diffusionsmessungen an Sinterkörpern soll nun die Diffusion an kristallinen Phasen untersucht werden. Bei den hier verwendeten Magnesiumoxid handelt es sich um kein natürlich vorkommendes, sondern um ein künstliches, durch Schmelzfluß im Elektroofen erzeugtes Produkt.

Kristallsystem: kubisch

Dichte: 3,6

Beschaffenheit: glasklar und farblos, leicht spaltbar.

Durch eine Vorerhitzung auf die Diffusionstemperatur traten keinerlei Veränderungen ein. Die Versuchsstücke waren durch vorsichtiges Zerschlagen leicht herzustellen, die Bruchstücke wiesen genügend brauchbare Kristallflächen auf, so daß hier vom Schleifen und Polieren abgesehen werden konnte. Die Herstellung der Versuchskörper und die Versuchsdurchführung erfolgte in der unter Absatz 323 und 33 angegebenen Weise. Die Systeme $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ und MgO-CoO wurden untersucht. Es wurden die Eindringtiefen der farbigen Oxide gemessen, anhand der Farbdias ein durchschnittlicher Konzentrationsverlauf bestimmt und graphisch aufgetragen.

In der Tabelle des Systems $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ sind sämtliche erhaltenen Meßwerte als Beispiel angeführt. Alle folgenden Tabellen enthalten nur noch die Mittelwerte, aus denen die angeführten Diffusionskoeffizienten errechnet wurden, die ihrerseits wieder Mittelwerte der Werte der 4 Temperaturstufen sind. Hier und bei den folgenden Versuchsreihen wurden die Diffusionskoeffizienten zusätzlich aus den Konzentrationsverläufen in den Diffusionszonen berechnet. Da bei der Methode der Festkörperkolorimetrie aber im Rahmen dieser Arbeit nicht alle störenden Einflüsse beseitigt werden konnten, die eine strenge Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse gewährleisten, wurden die Ergebnisse bei der Berechnung nicht mit einbezogen, sondern nur als Ergebniskontrolle der nach Messung der Eindringtiefen errechneten Werte herangezogen.

Bei einer Reihe der Farbdias versagte die Methode der Photometrierung, da die registrierten Diffusionszonen zu uneinheitlich waren. Da das Ziel aller dieser Messungen lediglich

darin bestand, die mittlere Konzentration der Diffusionszonen zu ermitteln, so konnte dieses verhältnismäßig leicht durch visuelles Vergleichen der Farbtöne der Diffusionszonen mit denen der Standardskalen erreicht werden. Auch bei einigen übrigen Meßreihen sind die Werte teilweise visuell gemessen worden.

Bei den Farbdias des Diffusionsmediums Magnesiumoxid wurde die Konzentrationsbestimmung in den Diffusionszonen durch Photometrierung dadurch erschwert, daß das glasklare Magnesiumoxid infolge des intensiven Auflichts während der Aufnahme fast schwarz erschien. (vgl. Abb. 1b) Der Konzentrationsverlauf unter 0,2 % Fe_2O_3 , also in dem sogenannten "Diffusionsschwanz", wurde nach der visuellen Vergleichsmethode ermittelt.

Wie bei der Versuchsreihe des Titandioxids wurden zur Ermittlung von D_0 und Q die aus den Eindringtiefen berechneten Diffusionskoeffizienten als $\log D = f(1/T)$ graphisch dargestellt.

Tabelle Nr. 4

51 System MgO - Fe₂O₃

Meßwerte der Eindringtiefen in cm . 10⁻³

t °C Versuchs- dauer	5	10	15	20	25 Tage
1040	4	7	12	-	-
"	6	9	9	-	-
"	7	10	13	-	-
"	3	4	8	-	-
Mittelwerte	5	8	11	-	-
1120	11	17	20	23	26
"	10	14	21	26	30
"	13	15	17	20	31
"	10	15	19	28	26
Mittelwerte	11	15	19	24	28
1190	21	25	31	-	-
"	25	30	37	-	-
"	21	27	30	-	-
"	20	29	34	-	-
Mittelwerte	22	28	33	-	-
1265	26	35	43	-	-
"	30	37	-	-	-
"	-	-	-	-	-
"	-	-	-	-	-
Mittelwerte	28	36	43	-	-

Tabelle Nr. 5

52 System MgO - CoO

Meßwerte der Eindringtiefen in cm . 10^{-3}

t °C	Versuchs- dauer	5	10	15	20	25	Tage
1040		5	9	11	-	-	
1040		7	12	15	-	-	
Mittelwerte		6	10	13	-	-	
1120		14	21	24	25	31	
1120		17	21	26	30	-	
Mittelwerte		16	21	25	28	31	
1190		25	34	42	-	-	
1190		33	-	-	-	-	
Mittelwerte		29	34	42	-	-	

Aus den Mittelwerten der Tabelle Nr. 4 und 5 wurden unter a) die Diffusionskoeffizienten nach der auf Seite 11 beschriebenen Methode berechnet. Unter b) sind Vergleichswerte, die aus dem Konzentrationsverlauf errechnet wurden, aufgeführt.

Tabelle Nr. 6

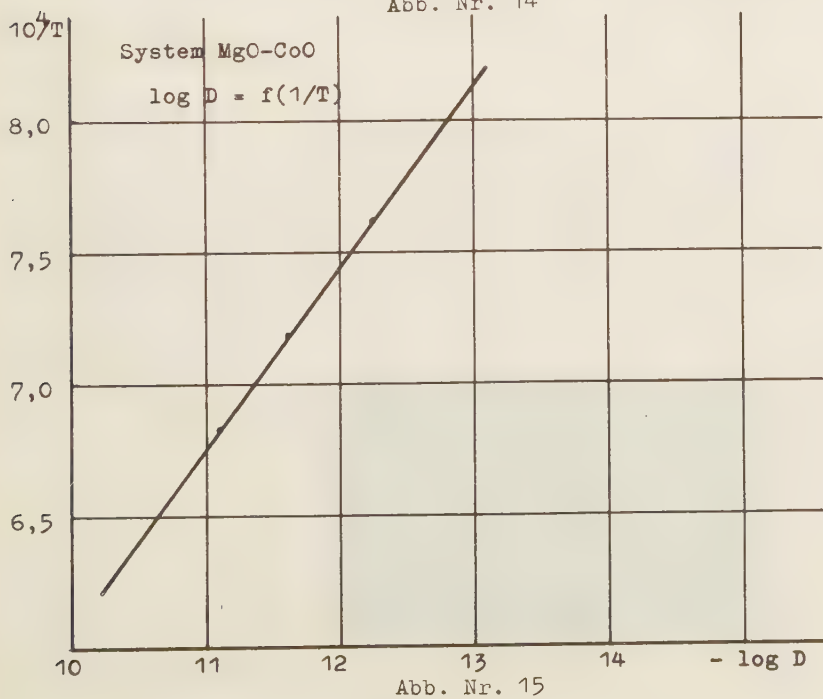
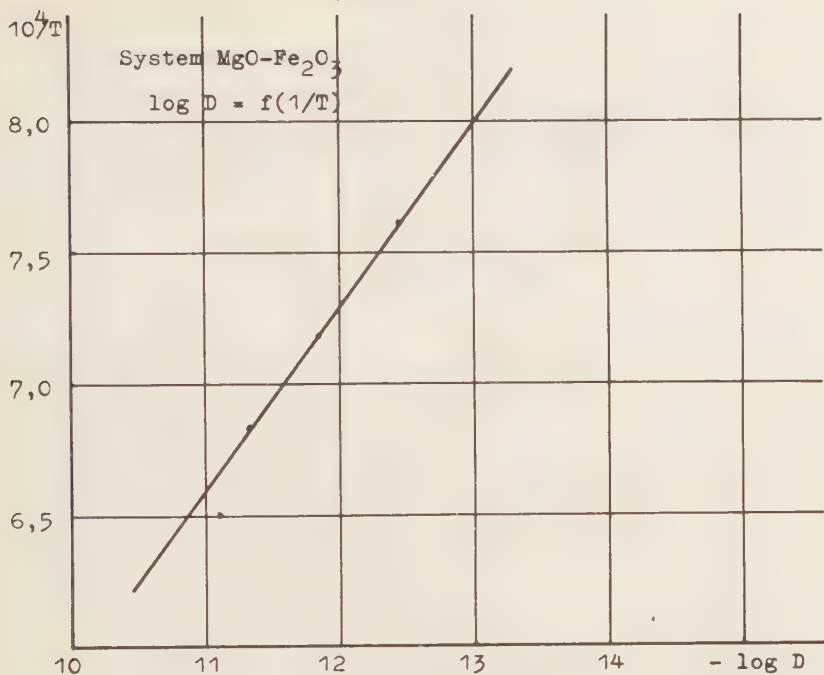
System MgO - Fe₂O₃

t °C	a)		b)	
	D	log D	D	log D
1040	$3,73 \cdot 10^{-13}$	- 12,43	-	-
1120	$1,48 \cdot 10^{-12}$	- 11,83	$3,38 \cdot 10^{-13}$	- 12,46
1190	$4,75 \cdot 10^{-12}$	- 11,32	$1,18 \cdot 10^{-12}$	- 11,66
1265	$7,68 \cdot 10^{-12}$	- 11,11	-	-

Tabelle Nr. 7

System MgO - CoO

t °C	D	log D	D	log D
1040	$5,50 \cdot 10^{-13}$	- 12,26	-	-
1120	$2,45 \cdot 10^{-12}$	- 11,61	$2,81 \cdot 10^{-13}$	- 12,52
1190	$7,72 \cdot 10^{-12}$	- 11,11	$6,79 \cdot 10^{-12}$	- 11,21



Der mittlere Konzentrationsverlauf in den Diffusionszonen ist nach Umrechnung der Photometrierkurven in Gewichtsprozenten Fe_2O_3 in Tabelle Nr. 8 angegeben. Die Werte unter 0,2 % Fe_2O_3 wurden nach der visuellen Vergleichsmethode gemessen.

Tabelle Nr. 8
System $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Eindringtiefe in cm $\cdot 10^{-3}$	1120°C			1190°C		
	5	10	15	5	10	15 Tage
1	0,46	0,42	0,51	0,48	0,52	0,60 %
3	0,23	0,24	0,26	0,26	0,23	0,28 Fe_2O_3
6	0,22	0,21	0,24	0,24	0,24	0,26
9	0,18	0,20	0,20	0,21	0,22	0,23
12	0,01	0,19	0,20	0,20	0,22	0,22
15		0,01	0,18	0,20	0,22	0,23
18			0,16	0,19	0,20	0,20
21			0,01	0,15	0,19	0,21
24				0,01	0,17	0,20
27					0,14	0,18
30					0,01	0,16
33						0,10
						0,01

Die Abbildung Nr. 16 ist ein Abzug der zur Messung des Konzentrationsverlaufs in der Diffusionszone aufgenommenen Farbdias der Meßreihe 1190°C, 5 Tage Versuchsdauer. Die Abbildung zeigt links das Fe_2O_3 , anschließend die Diffusionszone, rechts das durchsichtige, im Bild schwarz erscheinende reine kristalline MgO . Der mittlere rostbraune Streifen wird durch einen Widerschein hervorgerufen. Die hellen Flecken

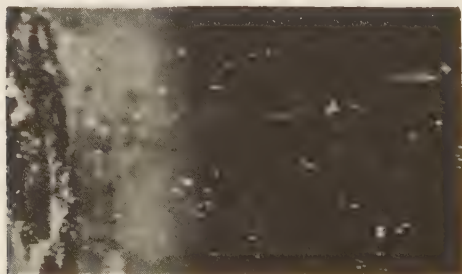


Abb. Nr. 16

entstanden durch Totalreflexion an vom MgO eingeschlossenen Gasbläschen. Die hellen Querstreifen im reinen MgO sind die Abbildung eines Sprunges, der durch Spannungen bei der Abkühlung entstanden ist.

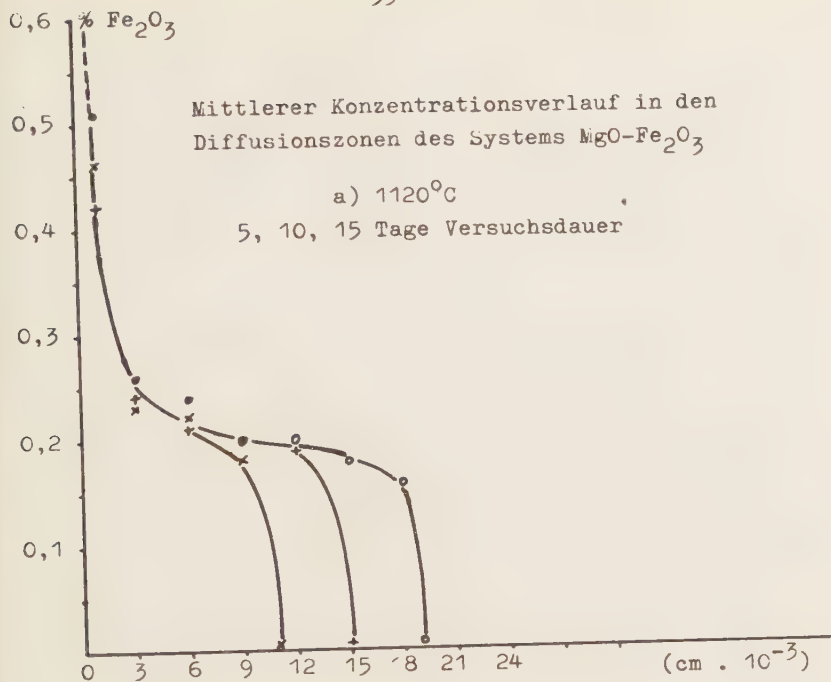


Abb. Nr. 17

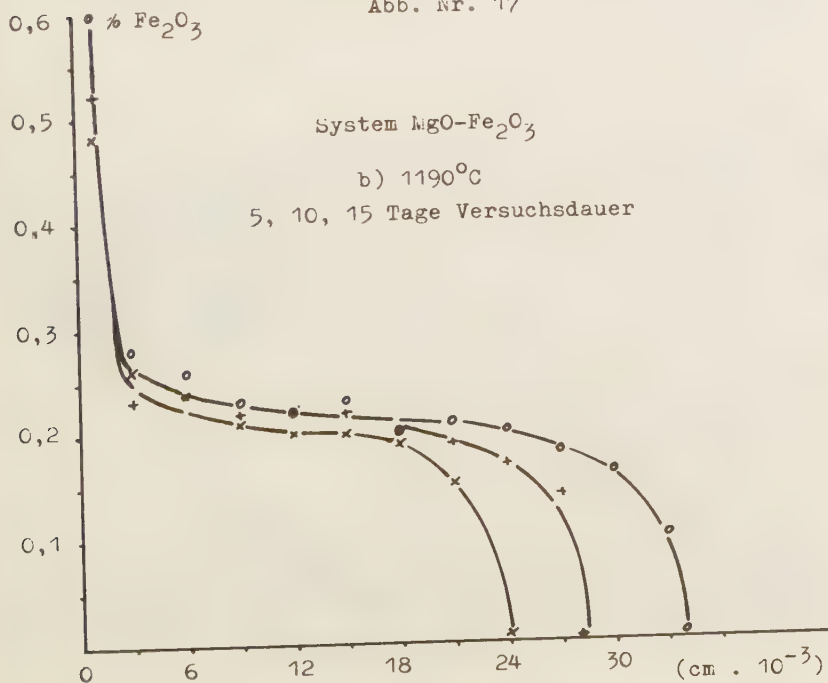


Abb. Nr. 18

53 Bestimmungsversuch für die Temperatur einer merklich beginnenden Diffusion der Systeme $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ und MgO-CoO .

Für Diffusionsmessungen an bestimmten Systemen und auch für technische Prozesse kann die Kenntnis der Temperatur einer merklich beginnenden Diffusion von großer Wichtigkeit sein. Wie schon auf Seite 13 erwähnt wurde, soll hier versuchsweise ein Weg beschritten werden, wie man durch Extrapolation zu der Temperatur einer merklich beginnenden Diffusion gelangen könnte. Bei den beiden untersuchten Systemen des Magnesiumoxids kann man die Eindringtiefen gleicher Diffusionszeiten gegen die Temperatur auftragen. Verbindet man die Punkte und verlängert die erhaltenen Kurvenäste nach tieferen Temperaturen hin, sieht man bei genügender Anzahl von Meßwerten, daß sich die Kurve der Temperaturachse asymptotisch nähert und wie hier in den Beispielen bei 850°C die Eindringtiefe schon praktisch Null ist. Doch ist in Abbildung Nr. 19 diese Temperatur nur sehr ungenau zu bestimmen, weil entsprechende Meßwerte unterhalb 1040°C fehlen und auch wegen der kleinen Eindringtiefen schwer zu messen sind.

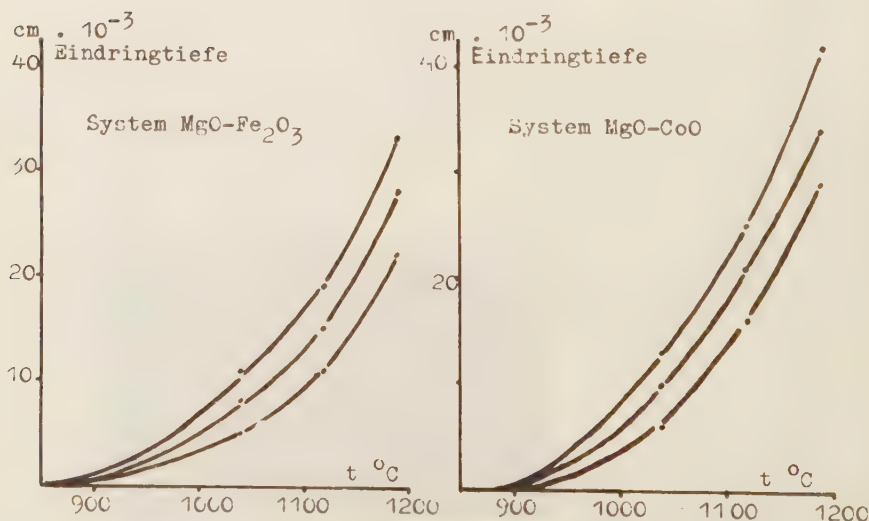


Abb. Nr. 19

Tabelle Nr. 9
System MgO-CoO

Mittlerer Konzentrationsverlauf in Gewichtsprozenten CoO in den Diffusionszonen. Die Messung erfolgte sowohl photometrisch als auch nach der visuellen Vergleichsmethode.

Eindringtie- fe in cm $\cdot 10^{-3}$	1120°C			1190°C			Tage
	5	10	15	5	10	15	
1	0,22	0,25	0,26	0,31	0,30	0,30	%
3	0,13	0,14	0,14	0,15	0,14	0,14	CoO
6	0,11	0,11	0,12	0,12	0,13	0,14	
9	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,14	
12	0,09	0,10	0,11	0,11	0,12	0,13	
15	0,03	0,10	0,11	0,10	0,11	0,13	
18		0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	
21		0,01	0,06	0,10	0,11	0,11	
24			0,02	0,09	0,11	0,11	
27				0,07	0,10	0,11	
30				0,01	0,08	0,10	
33					0,03	0,09	
36					0,01	0,08	
39						0,05	
42						0,01	

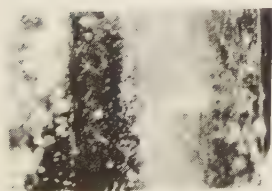
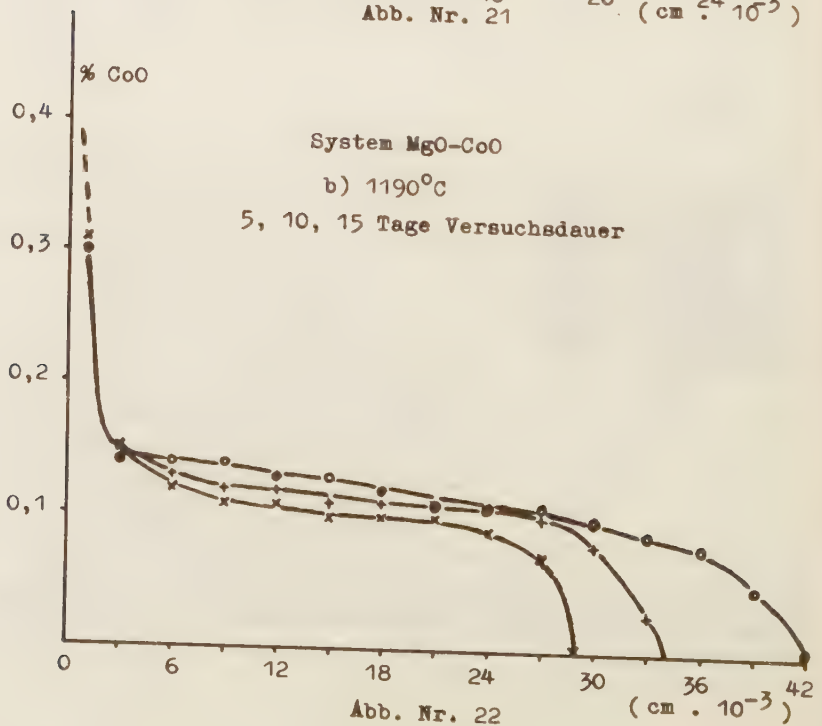
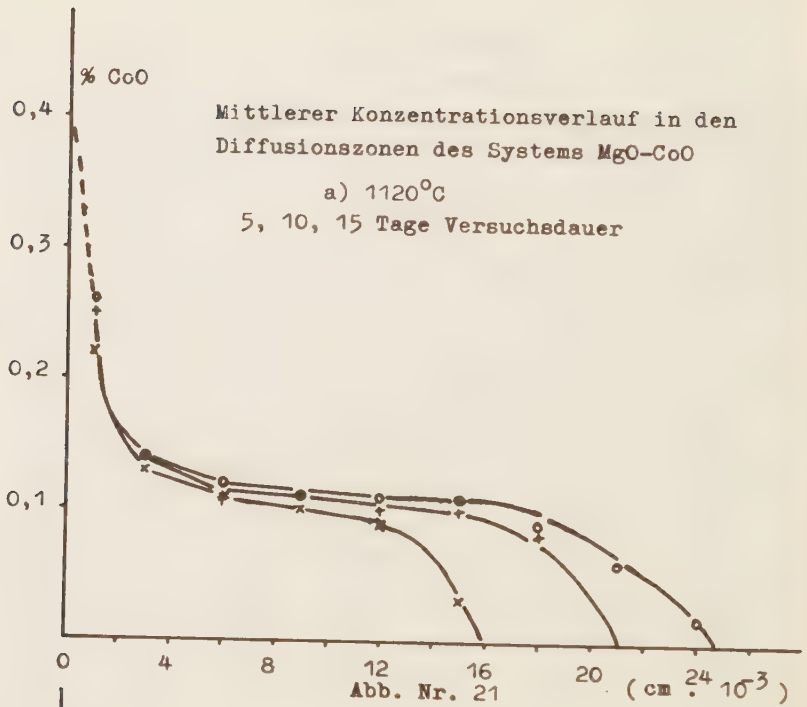


Abb. Nr. 20

Die Abbildung Nr. 20 ist ein Farbdia der Meßreihe 1120°C, 15 Tage. Von der Phase des CoO (links im Bild) sind durch das Anschleifen nur noch geringe Reste vorhanden. Die fast rote Diffusionszone ist gleichmäßig ausgebildet. Das reine Magnesiumoxid erscheint hier im Gegensatz zu dem auf Abbildung Nr. 16 auf einer reflektierenden Unterlage bedeutend heller. Hierdurch wurde eine photometrische Auswertung et-

was erleichtert, doch konnte auf die Messung nach der visuellen Vergleichsmethode nicht verzichtet werden.

Für alle Diffusionszonen des Systems MgO-CoO ergibt sich aus den Meßreihen eine mittlere Konzentration von ca. 0,12 % CoO.



Im Gegensatz zum vorangegangenen Versuchsabschnitt mit Sinterkörpern aus Titandioxid, bei denen die Gitterdiffusion nur eine untergeordnete Rolle spielte, haben wir hier beim kristallisierten Magnesiumoxid hauptsächlich eine echte Gitterdiffusion. Dies zeigt sich äußerlich an der bedeutend geringeren Eindringtiefe der farbigen Oxide. Weiterhin weist der Konzentrationsverlauf in den Diffusionszonen nur eine Größenordnung von 10^{-1} mm auf. Die Versuchsergebnisse zeigen deutlich die schon erwähnte Sättigungskonzentration in der Diffusionszone; auf den Abbildungen ist dieses an dem einheitlichen Farbton gut ersichtlich. Pulverreaktionen zwischen MgO und Fe_2O_3 sind vor allem von Kittel (69) und Hüttig (70) untersucht worden. Sie erhielten in verhältnismäßig kurzer Zeit einen fast 100 %igen Umsatz nach der Reaktionsgleichung $Fe_2O_3 + MgO = MgFe_2O_4$. Bei einer Gitterdiffusion liegen höchstwahrscheinlich andere Verhältnisse vor als bei einer Pulverreaktion. Hier muß man annehmen, daß das eindiffundierte Fe_2O_3 nicht als Magnesiumferrit vorliegt, sondern als eine Art "Verunreinigung" in das unveränderte Gitter des MgO eingebaut wird. In der Diffusionszone des CoO , wie auch bei den Systemen des Korunds und Berylls, treten ähnliche Erscheinungen auf.

Die Reihe der Testtabletten wies bei unter 0,25 % Fe_2O_3 eine nach niedrigeren Prozentanteilen immer schwächer werdende Orangefärbung auf (s. Färbung der Diffusionszone auf Abb. 16). Bei 0,3 % lag ein Farbtönsprung nach rostbraun vor, der sich nach höheren Konzentrationen vertiefte. Bei der Reihe mit CoO war dieser Farbtönsprung noch stärker, unter 0,15 % weinrot, nach unten immer schwächer werdend (s. Farbe der Diffusionszone auf Abb. 21), ab 0,2 % nach oben blau, immer tiefer werdend.

Für System $MgO-Fe_2O_3$ ergab sich aus den mittleren Diffusionskoeffizienten für $Q = 65,8$ kcal und $D_0 = 2,82 \cdot 10^{-2}$. Dies ergibt eine Temperaturabhängigkeit von $D = 2,82 \cdot 10^{-2} \exp - 65500/RT$.

Für $MgO-CoO$ wurde erhalten: $Q = 69,1$ kcal und $D_0 = 1,45 \cdot 10^{-1}$; man erhält somit: $D = 1,45 \cdot 10^{-1} \exp - 69100/RT$.

6 Meßergebnisse der Diffusionsmessungen an natürlichen Mineralien

6.1 Messungen an Korund

In Fortführung der Diffusionsmessungen an künstlich hergestellten Oxidsystemen, soll hier als erstes die Diffusion von Eisen-III-Oxid Fe_2O_3 in natürlich vorkommendem Korund untersucht werden. Er ist wegen seines hohen Schmelzpunktes ein sehr geeignetes Untersuchungsmaterial, da auch bei höherer Diffusionstemperatur keine eutektischen Gemische an der Phasengrenze mit dem Diffusionspartner auftreten. Speziell ausgesuchte Stücke von folgendem Material wurden verwendet:

Fundort: Zoutpansberg, Transvaal

Kristallsystem: rhombisch

Dichte: 4,0

Form: Sechskantige Säulen, ca. 4 cm lang, 1,5 cm dick

Farbe: An den Bruchstellen bläulich durchscheinend, Außenflächen bräunlich verkrustet.

Durch das Vorerhitzen auf die Diffusionstemperatur veränderte sich der Korund dahingehend, daß er fast farblos wurde und nicht mehr durchscheinend war. Die Härte blieb aber unverändert.

Zur Herstellung der Versuchskörper wurden die Säulen in Stücke von ca. 1 cm Länge zerteilt. Die bestausgebildete Kristallfläche wurde grob vorgeschliffen und in diesem Falle wegen der groben Härte mit Diamantpaste nachgeschliffen. Die Aufsinterung des Oxids und die Versuchsdurchführung erfolgte wie unter Absatz 52 und 33 beschrieben wurde. Für die vier Systeme Korund- Fe_2O_3 , Korund- CoO , Korund- NiO und Korund- Cr_2O_3 wurden die Eindringtiefen der farbigen Oxide für verschiedene Temperaturen und Zeiten unter dem Meßmikroskop ausgemessen und tabellarisch festgehalten. Hieraus wurden nach der auf Seite 11 angegebenen Methode die Diffusionskoeffizienten bestimmt und aus deren Mittelwerten die Konstanten D_0 und Q aus den graphischen Darstellungen von $\log D = f(1/T)$ ermittelt. Für die ersten drei Systeme wurde zusätzlich aus den Farbdias der Konzentrationsverlauf ermittelt und hieraus die Diffusionskoeffizienten zum Vergleich berechnet.

Tabelle Nr. 10

611 System Korund- Fe_2O_3

Versuchsdauer in Tagen, Eindringtiefe in cm $\cdot 10^{-3}$

t °C	5	10	15	20	25
1040	-	-	1	-	-
1120	1	1	2	3	4
1190	2	3	4	-	-
1265	3	6	8	-	-

Tabelle Nr. 11

612 System Korund-CoO

t °C	5	10	15	20	25
1040	1	2	3	-	-
1120	2	3	4	7	9
1190	3	4	6	-	-
1265	6	10	12	-	-

Tabelle Nr. 12

Diffusionskoeffizienten in cm^2/sec des Systems Korund- Fe_2O_3

a) aus den Werten der Eindringtiefe aus Tab. 10

b) Vergleichswerte aus dem Konzentrationsverlauf

t °C	a		b	
	D	log D	D	log D
1040	$3,9 \cdot 10^{-15}$	- 14,41	-	-
1120	$1,9 \cdot 10^{-14}$	- 13,72	-	-
1190	$5,3 \cdot 10^{-14}$	- 13,27	$1,1 \cdot 10^{-14}$	- 13,96
1265	$1,9 \cdot 10^{-13}$	- 12,73	$4,3 \cdot 10^{-14}$	- 13,37

Tabelle Nr. 13

Diffusionskoeffizienten in cm^2/sec des Systems Korund-CoO

t °C	a		b	
	D	log D	D	log D
1040	$2,3 \cdot 10^{-14}$	- 13,64	-	-
1120	$9,8 \cdot 10^{-14}$	- 13,01	-	-
1190	$1,1 \cdot 10^{-13}$	- 12,95	$5,4 \cdot 10^{-14}$	- 13,27
1265	$5,2 \cdot 10^{-13}$	- 12,29	$3,0 \cdot 10^{-13}$	- 12,52

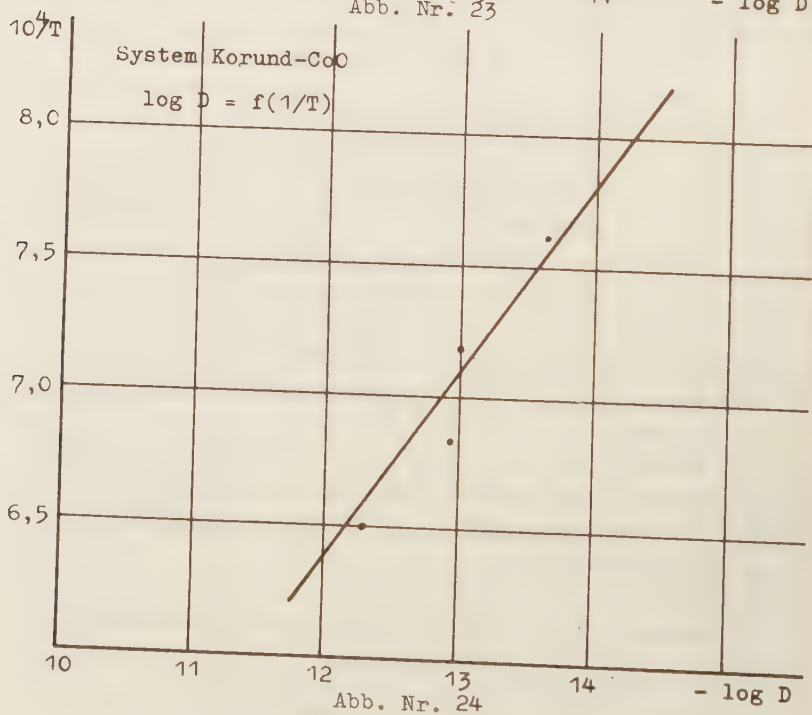
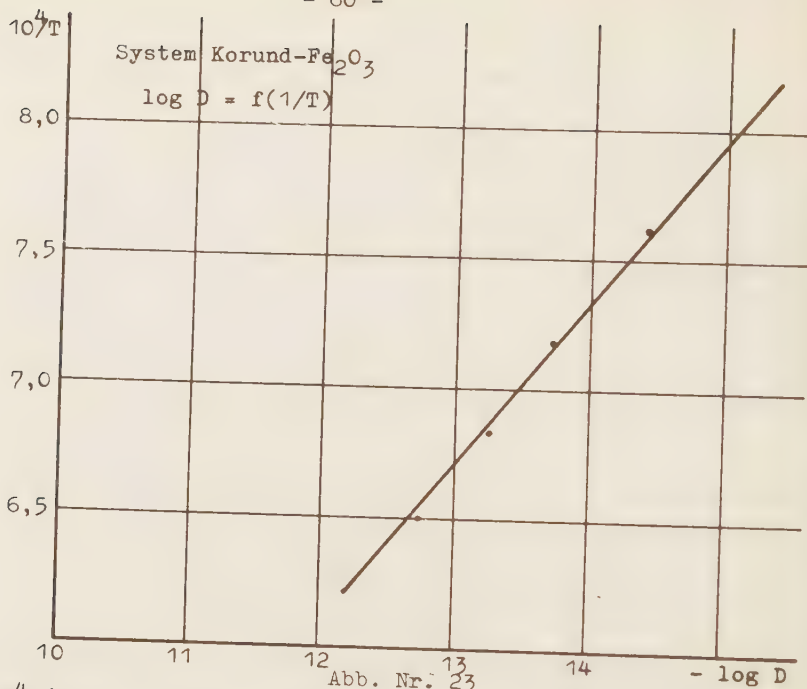
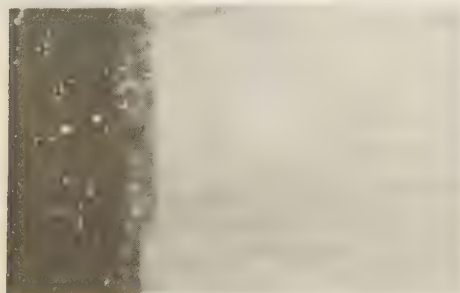


Tabelle Nr. 14
System Korund- Fe_2O_3

Mittlerer Konzentrationsverlauf in Gewichtsprozenten Fe_2O_3 in den Diffusionszonen bei 1190°C bzw. 1265°C

Eindringtiefe in cm $\cdot 10^{-3}$	5	10	15	5	10	15 Tage
0,5	2,75	3,15	2,95	2,80	3,09	2,86
1,0	1,84	1,55	1,68	1,73	1,58	1,70
1,5	1,06	0,92	0,84	1,02	0,95	1,14
2,0	0,02	0,70	0,82	0,96	0,92	
		0,55	0,78	0,46	0,94	0,96
3,0		0,03	0,75	0,01	0,90	
		0,01	0,65		0,88	0,88
4,0			0,01		0,90	
					0,86	0,90
5,0					0,84	
					0,32	0,86
6,0					0,01	
						0,80
7,0						
						0,36
8,0						0,01

Die Abbildung Nr. 25 zeigt einen Abzug eines Farbdias aus der Meßreihe 1265°C , 10 Tage Versuchsdauer. Von links nach rechts sieht man im Bild die schwer zu polierende Phase des gesinterten Fe_2O_3 , anschließend einen schmalen Bereich, in welchem die ursprüngliche Phasengrenze des Korunds in-



folge einer Festkörperreaktion stellenweise "angefressen" ist. Hieran schließt sich die rostbraune Diffusionszone und der auf Hochglanz polierte Korund. Die Durchschnittskonzentration in den Diffusionszonen beträgt ca. 0,9 % Fe_2O_3 .

Abb. Nr. 25

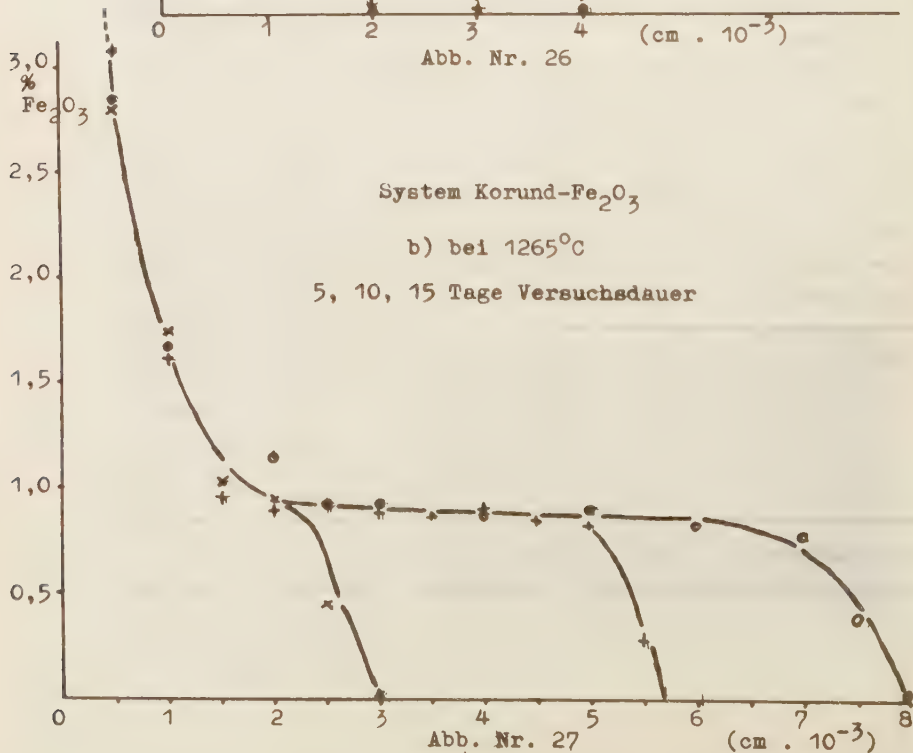
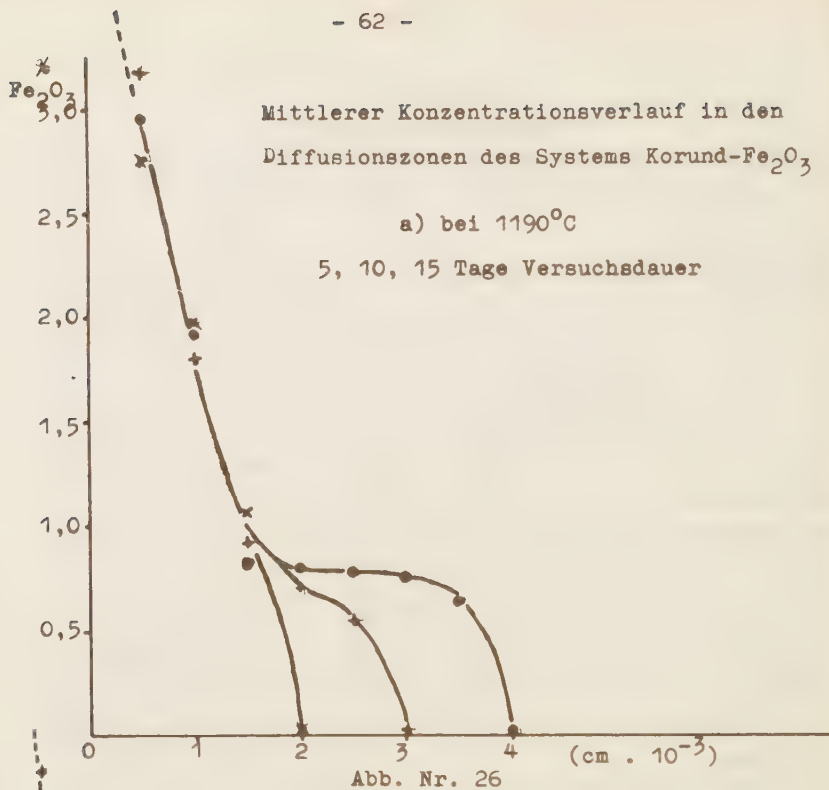


Tabelle Nr. 15
System Korund-CoO

Mittlerer Konzentrationsverlauf in Gewichtsprozenten CoO in den Diffusionszonen für die Temperaturen

Eindring- tiefe in cm $\cdot 10^{-3}$	1190°C			1265°C			Tage	% CoO
	5	10	15	5	10	15		
0,5	1,45	1,72	1,56					
1,0	0,72	0,78	0,69	1,48	1,62	1,68		
1,5	0,64	0,54	0,58					
2,0	0,60	0,48	0,40	0,66	0,62	0,87		
2,5	0,42	0,38	0,37					
3,0	0,01	0,40	0,42	0,59	0,60	0,71		
3,5		0,17	0,38					
4,0		0,01	0,38	0,61	0,58	0,64		
4,5			0,40					
5,0			0,35	0,44	0,53	0,61		
5,5			0,18					
6,0			0,01	0,27	0,51	0,52		
6,5				0,01				
7,0					0,47	0,48		
8,0					0,45	0,48		
9,0					0,33	0,42		
10,0					0,01	0,32		
11,0						0,21		
12,0						0,01		



Abb. Nr. 28

Das Farbdia Abbildung. Nr. 28 ist ein Beispiel zur Meßreihe 1265°C, 5 Tage Versuchsdauer. Wie z. B. in der Mitte des Bildes zu erkennen ist, sind die blauen Diffusionszonen teilweise ungleichmäßig ausgebildet, so daß eine Auswertung durch Photometrierung erschwert wurde. Zur genaueren Bestimmung der Durchschnittskonzentration wurde auch hier die visu-

elle Vergleichsmethode herangezogen.

Die Durchschnittskonzentration in den Diffusionszonen ergibt sich zu ca. 0,5 % CoO.

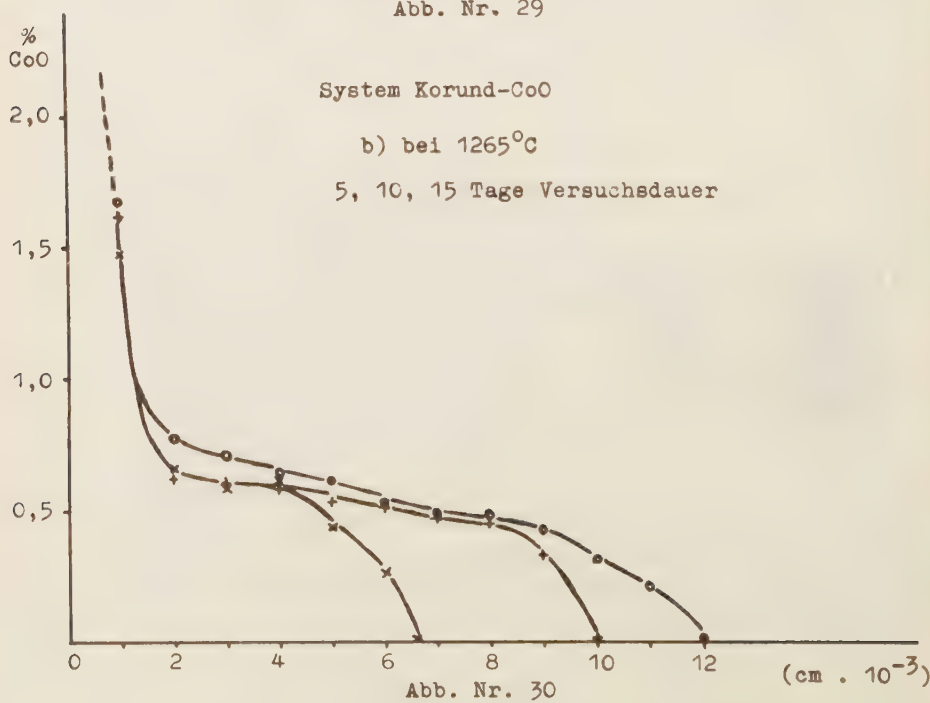
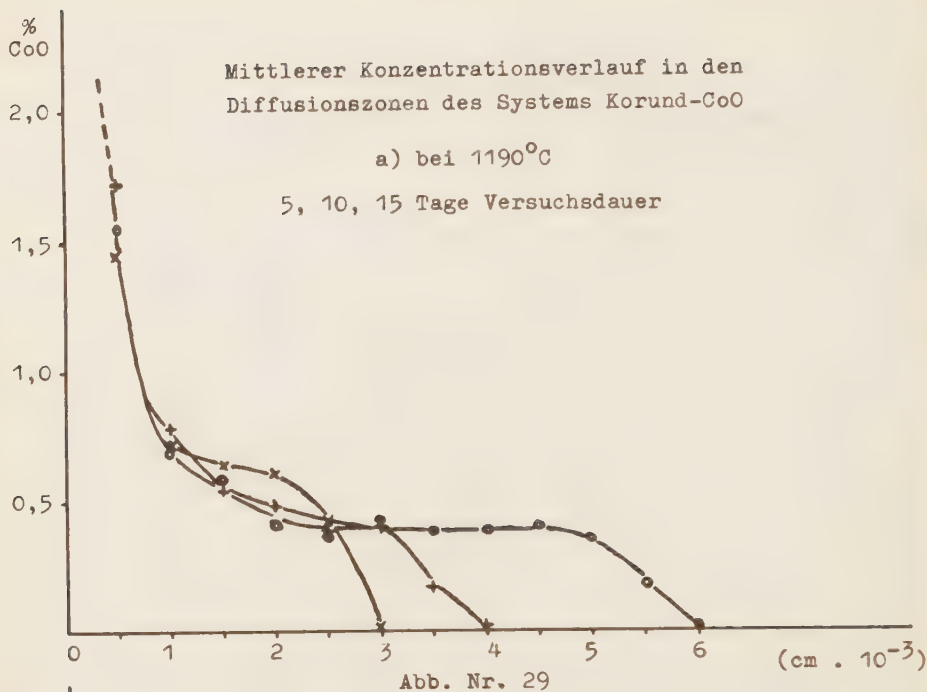


Tabelle Nr. 16

613 System Korund-NiO

Versuchsdauer in Tagen, Eindringtiefe in cm $\cdot 10^{-3}$

t°C	5	10	15	20	25
1040	-	1	2	-	-
1120	1	3	4	5	7
1190	2	4	6	-	-
1265	5	8	11	-	-

Tabelle Nr. 17

614 System Korund-Cr₂O₃

t°C	5	10	15	20	25
1040	1	2	3	-	-
1120	2	4	5	7	10
1190	4	5	7	-	-
1265	6	9	14	-	-

Tabelle Nr. 18

Diffusionskoeffizienten in cm²/sec des Systems Korund-NiO

a) aus den Werten der Eindringtiefe aus Tabelle 16

b) Vergleichswerte aus dem Konzentrationsverlauf

t°C	a		b	
	D	log D	D	log D
1040	$9,4 \cdot 10^{-15}$	- 14,05	-	-
1120	$5,2 \cdot 10^{-14}$	- 12,29	-	-
1190	$9,2 \cdot 10^{-14}$	- 13,03	$1,2 \cdot 10^{-13}$	- 12,92
1265	$3,8 \cdot 10^{-13}$	- 12,42	$6,0 \cdot 10^{-13}$	- 12,22

Tabelle Nr. 19

Diffusionskoeffizienten in cm²/sec des Systems Korund-Cr₂O₃

t°C	D	log D	D	log D
1040	$1,4 \cdot 10^{-14}$	- 13,85	-	-
1120	$1,2 \cdot 10^{-13}$	- 12,92	-	-
1190	$1,7 \cdot 10^{-13}$	- 12,76	-	-
1265	$5,5 \cdot 10^{-13}$	- 12,26	-	-

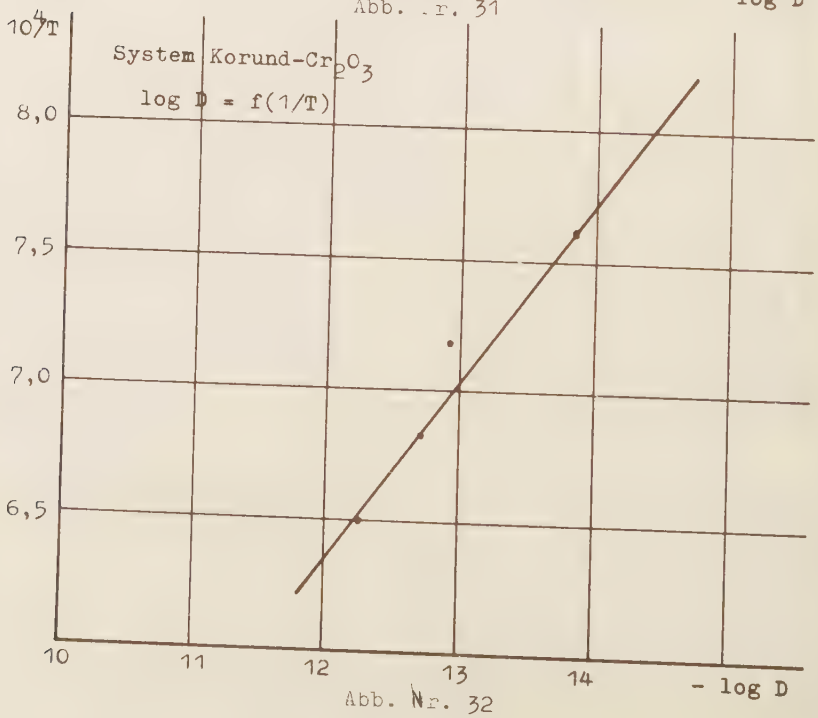
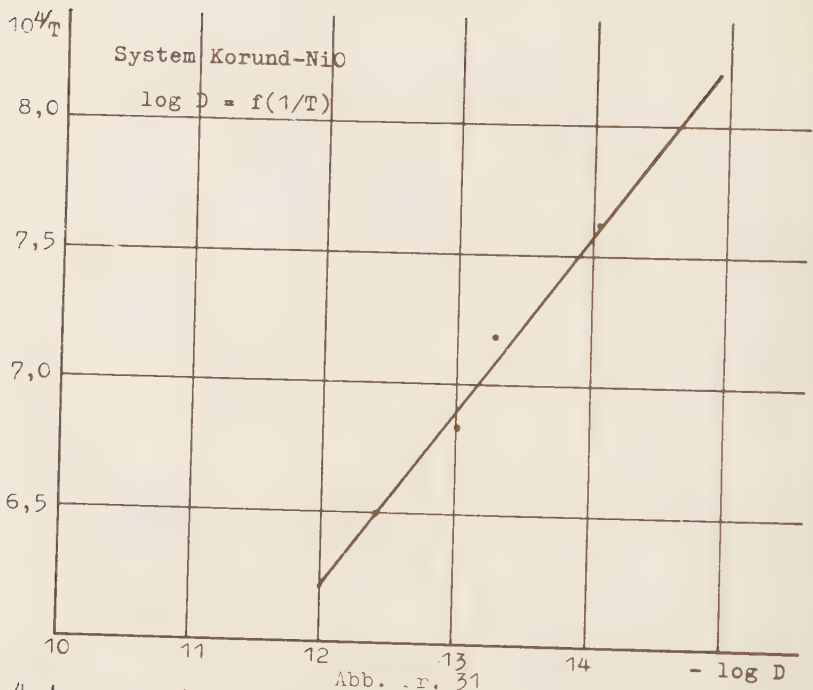


Tabelle Nr. 16
System Korund-NiO

Mittlerer Konzentrationsverlauf in Gewichtsprozenten NiO in den Diffusionszonen bei den Temperaturen

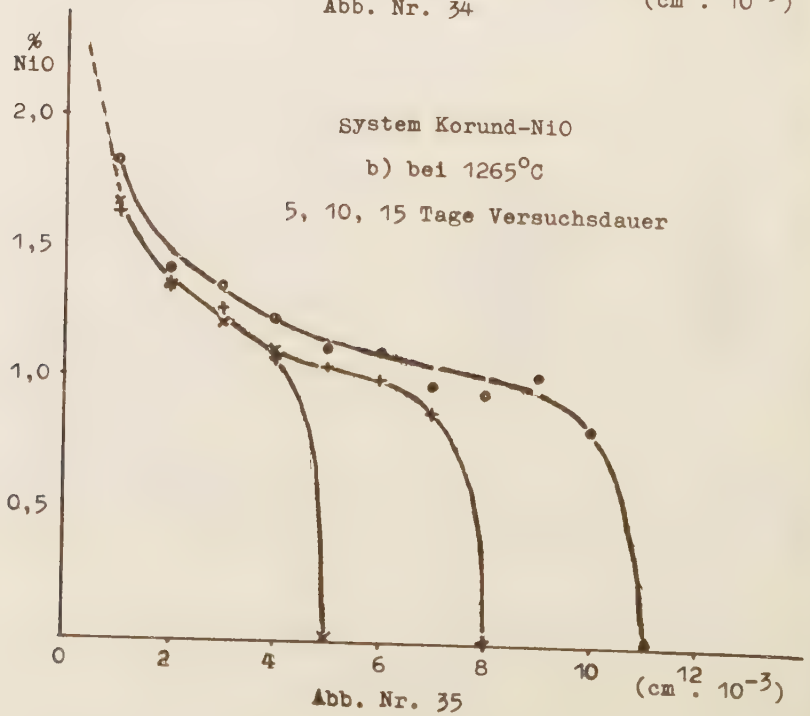
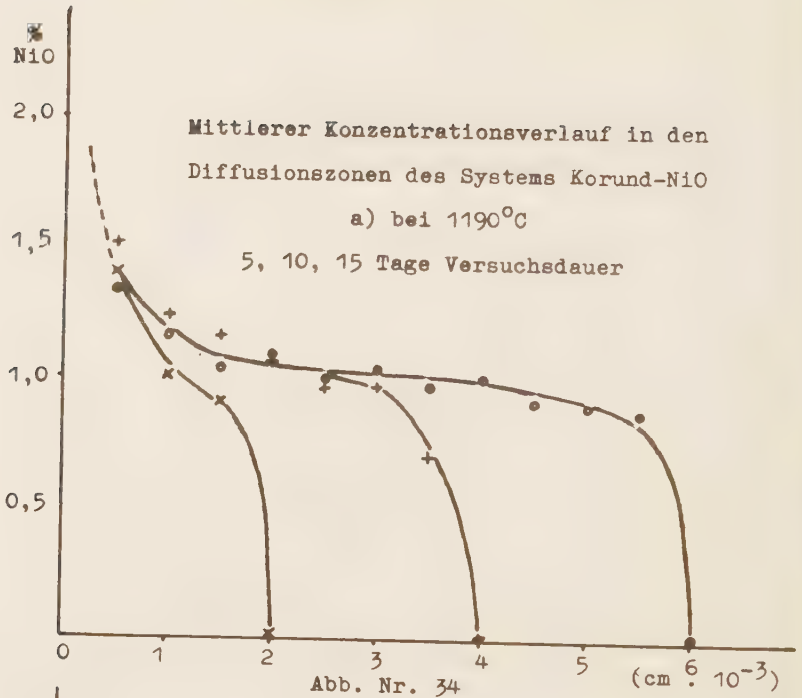
Eindring- tiefe in cm · 10 ⁻³	1190°C			1265°C			Tage
	5	10	15	5	10	15	
0,5	1,41	1,52	1,34				
1,0	1,01	1,24	1,18	1,67	1,65	1,83	
1,5	0,92	1,18	1,06				
2,0	0,01	1,08	1,11	1,36	1,35	1,42	
2,5		0,98	1,02				
3,0		0,98	1,06	1,22	1,28	1,35	
3,5		0,71	0,98				
4,0		0,01	1,01	1,10	1,08	1,21	
4,5			0,94				
5,0			0,90	0,01	1,05	1,12	
5,5			0,88				
6,0			0,01		1,00	1,10	
7,0					0,88	0,98	
8,0					0,01	0,96	
9,0						1,02	
10,0						0,82	
11,0						0,01	



Abb. Nr. 33

In der Abbildung Nr. 33, die ein Beispiel zur Meßreihe 1190°C, 15 Tage ist, erkennt man eine gleichmäßig ausgebildete hellgrüne Diffusionszone, die sich an die graugrüne Phase des gesinterten Nickeloxids anschließt. Infolge der geringen Kontraste der grünen Farbtöne, mußte hier auch teilweise auf eine visuelle Auswertung

zurückgegriffen werden. Die Durchschnittskonzentration in den Diffusionszonen ergibt sich für 1190°C zu 1,0 % NiO, für 1265°C 1,1 % NiO.



Beim Korund treten nun nochmals kleinere Eindringtiefen der farbigen Oxide auf. Die Hauptsache hierfür ist höchstwahrscheinlich die Form des Kristallgitters, die noch eine geringere Gitterdiffusion zuläßt als das kubische Gitter des Magnesiumoxids. Bei der Herstellung der Testtabletten wurde nun die Beobachtung gemacht, daß bei Zumischungen unter 0,5 % Fe_2O_3 nach dem Sintern die Färbung weitgehend verschwunden war. Daher war es mit Fe_2O_3 und NiO hier schwierig, farbgetreue Testreihen herzustellen, und es ist deshalb möglich, daß für die Prozentgehalte der farbigen Oxide in den Diffusionszonen zu hohe Werte gefunden wurden.

Wie beim Magnesiumoxid zeigen die Abbildungen in den Diffusionszonen einen abgestuften Konzentrationsverlauf. Die Diffusionszonen werden nur bei den aufeinanderfolgenden Zeitintervallen nach einem bestimmten Verhältnis breiter, die Konzentration bleibt fast konstant.

Für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wurden für Korund- Fe_2O_3 gefunden:

$$\begin{aligned}\log D &= - 1,83 - 76800/RT \log e \\ D &= 1,32 \cdot 10^{-2} \exp -(76800/RT)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{System Korund-CoO: } \log D &= - 2,7 - 67000/RT \log e \\ D &= 2,0 \cdot 10^{-3} \exp -(67000/RT)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{System Korund-NiO: } \log D &= - 2,42 - 70900/RT \log e \\ D &= 3,8 \cdot 10^{-3} \exp -(70900/RT)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{System Korund-}\text{Cr}_2\text{O}_3\text{: } \log D &= - 1,93 - 72100/RT \log e \\ D &= 1,18 \cdot 10^{-2} \exp -(72100/RT)\end{aligned}$$

62 Messungen an Beryll

Nach den beschriebenen Eignungsprüfungen der Mineralien eignete sich der Beryll $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ wegen seines kristallinen Vorkommens in besonderer Weise. Während nun aber beim Magnesiumoxid und Korund die Schmelzpunkte bei etwa 2500 bzw. 2000°C lagen, liegt hier der Schmelzpunkt etwa bei 1420 bis 1480°C, also kaum 200° über der höchsten Diffusionstemperatur. Hier ist nun schon die Gefahr der Bildung einer eutektischen Schmelze an der Phasengrenze gegeben, vor allem, wenn geringe Mengen von Alkali vorhanden sind. Über das verwendete Material stehen folgende Angaben zur Verfügung:

Fundort: Blandford, Massachusetts USA

Kristallsystem: hexagonal

Dichte: 2,7

Form: 1 cm starke Platten mit gut ausgebildeten Kristallflächen

Farbe: schwach grünlich durchscheinend

Durch das Glühen bei der Vorbehandlung wurde der Beryll fast farblos, die Härte blieb nach oberflächlicher Prüfung unverändert. Mit Rücksicht auf die Anisotropie wurden als Kontaktflächen nur die großen Begrenzungsflächen der Platten angeschliffen und poliert. Die Versuchsdurchführung und Auswertung erfolgte in ähnlicher Weise wie beim Korund und ist dort beschrieben.

Tabelle Nr. 21

621 System Beryll- Fe_2O_3

Versuchsdauer in Tagen, Eindringtiefe in $\text{cm} \cdot 10^{-3}$

t °C	5	10	15	20	25
1040	3	4	6	-	-
1120	5	8	13	17	21
1190	7	12	19	-	-
1265	12	13	25	-	-

Tabelle Nr. 22

622 System Beryll-CoO

t °C	5	10	15	20	25
1040	-	4	7	-	-
1120	3	10	14	19	23
1190	12	16	19	-	-
1265	21	30	38	-	-

Tabelle Nr. 23

Diffusionskoeffizienten in cm^2/sec des Systems Beryll- Fe_2O_3

a) aus den Wertender Eindringtiefe aus Tabelle 21

b) Vergleichswerte aus dem Konzentrationsverlauf

t °C	a		b	
t °C	D	log D	D	log D
1040	$1,0 \cdot 10^{-13}$	- 13,00	-	-
1120	$5,3 \cdot 10^{-13}$	- 12,27	$1,2 \cdot 10^{-13}$	- 12,92
1190	$9,4 \cdot 10^{-13}$	- 12,02	$2,5 \cdot 10^{-13}$	- 12,60
1265	$2,0 \cdot 10^{-12}$	- 11,70	-	-

Tabelle Nr. 24

Diffusionskoeffizienten in cm^2/sec des Systems Beryll-CoO

t °C	a		b	
t °C	D	log D	D	log D
1040	$1,3 \cdot 10^{-13}$	- 12,50	-	-
1120	$8,1 \cdot 10^{-13}$	- 12,09	$3,8 \cdot 10^{-14}$	- 13,42
1190	$1,5 \cdot 10^{-12}$	- 11,82	$1,2 \cdot 10^{-13}$	- 12,92
1265	$3,3 \cdot 10^{-12}$	- 11,27	-	-

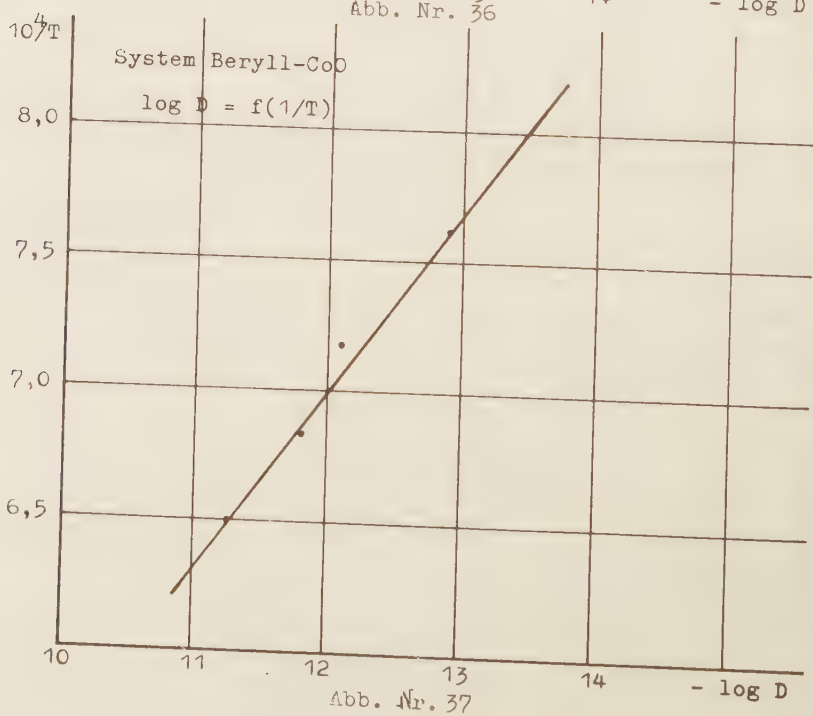
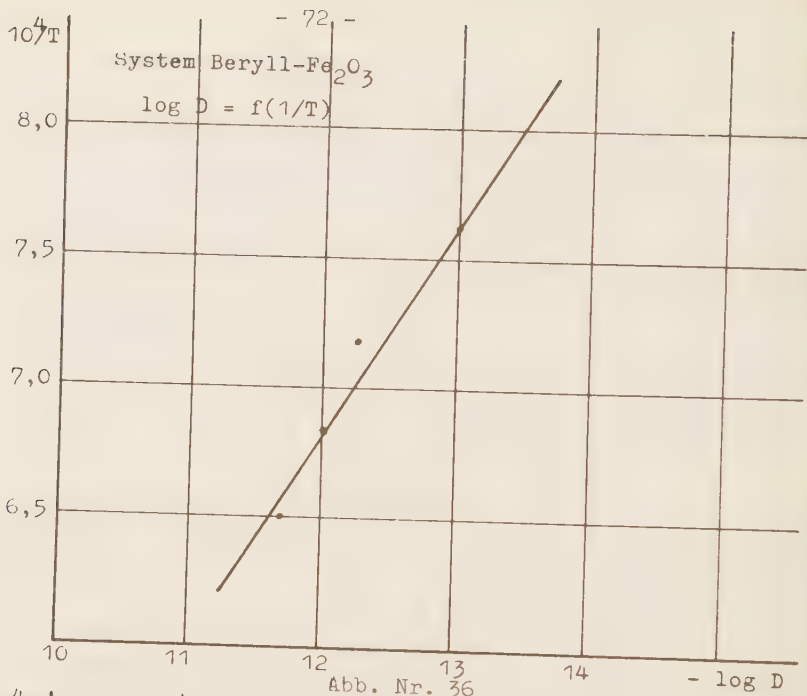


Tabelle Nr. 25
System Beryll- Fe_2O_3

Mittlerer Konzentrationsverlauf in Gewichtsprozenten Fe_2O_3
in den Diffusionszonen bei den Temperaturen

Eindring- tiefe in cm $\cdot 10^{-3}$	1120°C			1190°C			Tage
	5	10	15	5	10	15	
1	1,81	2,24	2,01	2,14	2,05	2,35	
2	0,74	0,82	0,79	1,32	1,24	1,46	
3	0,62	0,60	0,76	0,86	0,92	0,96	
4	0,46	0,65	0,68	0,76	0,82	0,84	
5	0,01	0,63	0,65	0,75	0,78	0,70	
6		0,56	0,65	0,42	0,79	0,78	
7		0,52	0,65	0,01	0,76	0,77	
8		0,05	0,63		0,74	0,78	
9		0,01	0,62		0,70	0,76	
10			0,57		0,59	0,80	
11			0,50		0,26	0,78	
12			0,17		0,13	0,74	
13			0,01		0,01	0,76	
14						0,76	
15						0,70	
16						0,65	
17						0,38	
18						0,05	
19						0,01	

Die Diffusionszonen des Fe_2O_3 in Beryll zeichnen sich zwar durch eine gleichmäßige Eindringtiefe aus, der Konzentrationsverlauf ist aber nicht mehr so einheitlich wie bei

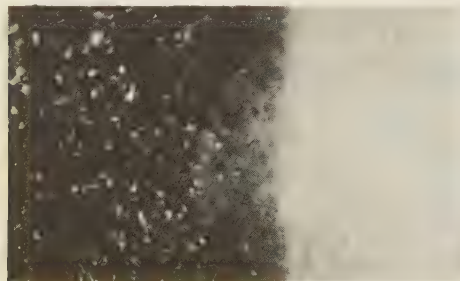


Abb. Nr. 38

Korund. Die Abbildung Nr. 38 zeigt ein Beispiel zu Meßreihe 1190°C, 15 Tage Versuchsdauer. Für die Durchschnittskonzentration wurde bei 1120°C 0,65 % Fe_2O_3 , bei 1190°C 0,8 % Fe_2O_3 gefunden.

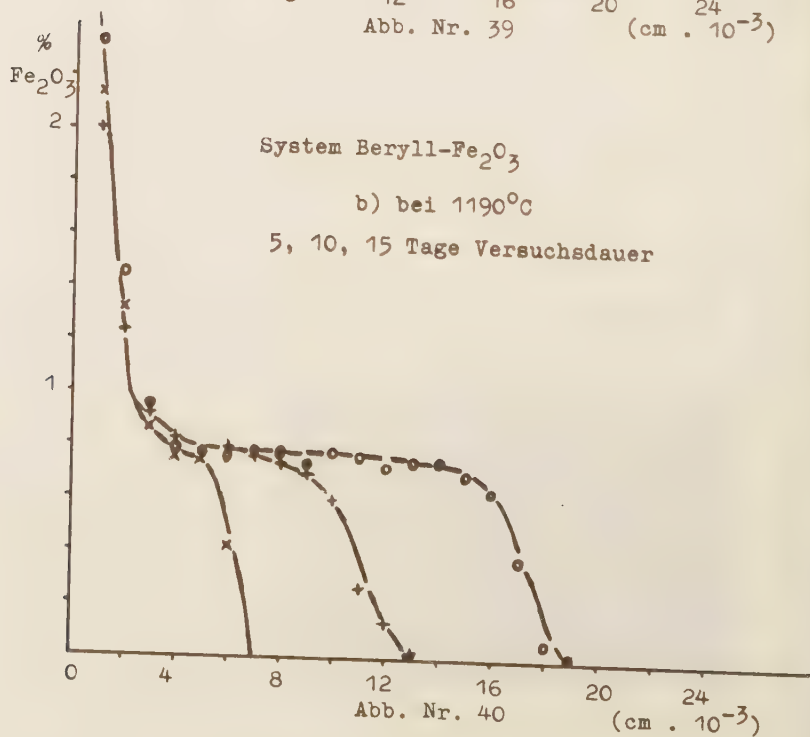
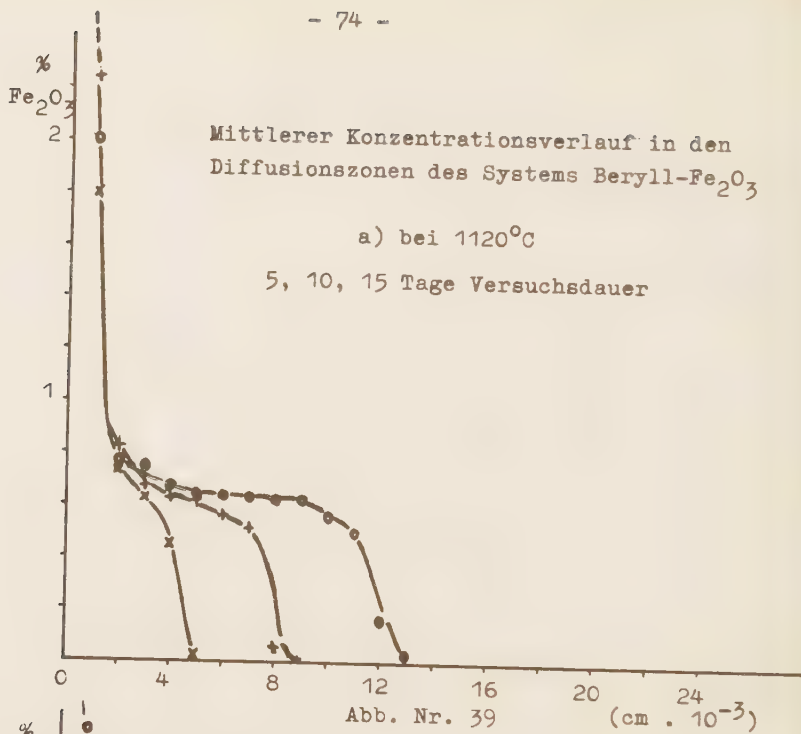


Tabelle Nr. 26
System Beryll-CoO

Mittlerer Konzentrationsverlauf in Gewichtsprozenten CoO in den Diffusionszonen bei den Temperaturen

Eindring- tiefe in cm $\cdot 10^{-3}$	1120°C			1190°C			Tage
	5	10	15	5	10	15	
1	1,22	1,45	1,40	1,82	1,86	2,10	
2	0,55	0,64	0,67	0,84	0,78	0,93	
3	0,32	0,39	0,42	0,68	0,64	0,72	
4	0,31	0,33	0,35	0,46	0,48	0,52	
5	0,11	0,30	0,32	0,48	0,42	0,48	
6	0,01	0,35	0,38	0,45	0,46	0,50	
7		0,32	0,30	0,41	0,43	0,52	
8		0,26	0,34	0,35	0,38	0,45	
9		0,18	0,30	0,30	0,36	0,49	
10		0,01	0,28	0,24	0,38	0,45	
11			0,24	0,10	0,32	0,43	
12			0,16	0,01	0,30	0,40	
13			0,08		0,32	0,42	
14			0,01		0,21	0,38	
15					0,16	0,35	
16					0,01	0,32	
17						0,26	
18						0,14	
19						0,05	
20						0,01	



Abb. Nr. 41

Nebenstehende Abbildung Nr. 41 ist ein Beispiel zur Meßreihe 1190°C, 5 Tage Versuchsdauer. Die blaue Diffusionszone ließ sich relativ leicht photometrieren, so daß auf diesem Wege brauchbare Konzentrationskurven erhalten wurden. Die mittleren Konzentrationen in den Diffusionszonen ergeben bei 1120°C 0,35 % CoO, bei 1190°C 0,4 % CoO.

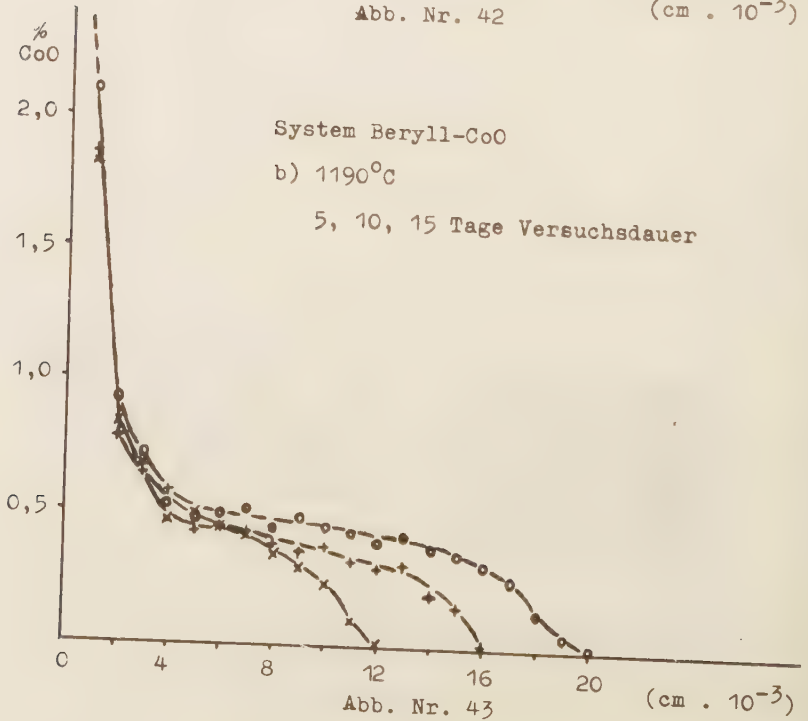
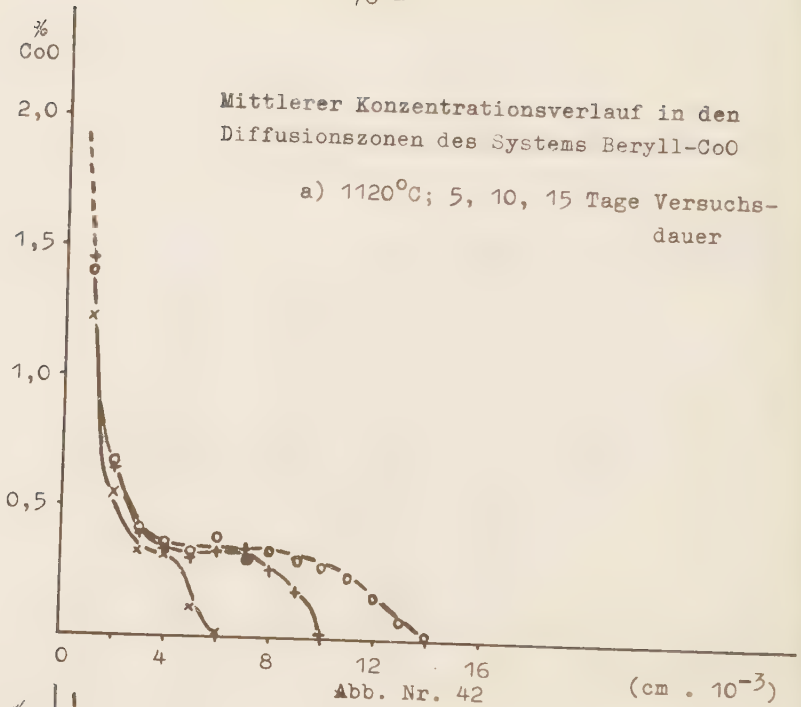


Tabelle Nr. 27

623 System Beryll-NiO

Versuchsdauer in Tagen, Eindringtiefe in cm $\cdot 10^{-3}$

t °C	5	10	15	20	25
1040	2	3	4	-	-
1120	2	5	9	11	14
1190	4	9	13	-	-
1265	7	12	20	-	-

Tabelle Nr. 28

624 System Beryll-Cr₂O₃

t °C	5	10	15	20	25
1040	2	5	6	-	-
1120	5	10	14	17	22
1190	9	18	25	-	-
1265	10	23	35	-	-

Tabelle Nr. 29

Diffusionskoeffizienten in cm²/sec des Systems Beryll-NiO

a) aus den Werten der Eindringtiefe aus Tabelle 27

b) Vergleichswerte aus dem Konzentrationsverlauf

t °C	D	log D	D	log D
1040	5,3 $\cdot 10^{-14}$	- 13,27	-	-
1120	2,0 $\cdot 10^{-13}$	- 12,69	1,5 $\cdot 10^{-13}$	- 12,83
1190	4,4 $\cdot 10^{-13}$	- 12,35	4,7 $\cdot 10^{-13}$	- 12,33
1265	9,8 $\cdot 10^{-13}$	- 12,01	-	-

Tabelle Nr. 30

Diffusionskoeffizienten in cm²/sec des Systems Beryll-Cr₂O₃

t °C	D	log D	D	log D
1040	1,3 $\cdot 10^{-13}$	- 12,90	-	-
1120	6,1 $\cdot 10^{-13}$	- 12,21	-	-
1190	1,0 $\cdot 10^{-12}$	- 11,80	-	-
1265	3,0 $\cdot 10^{-12}$	- 11,53	-	-

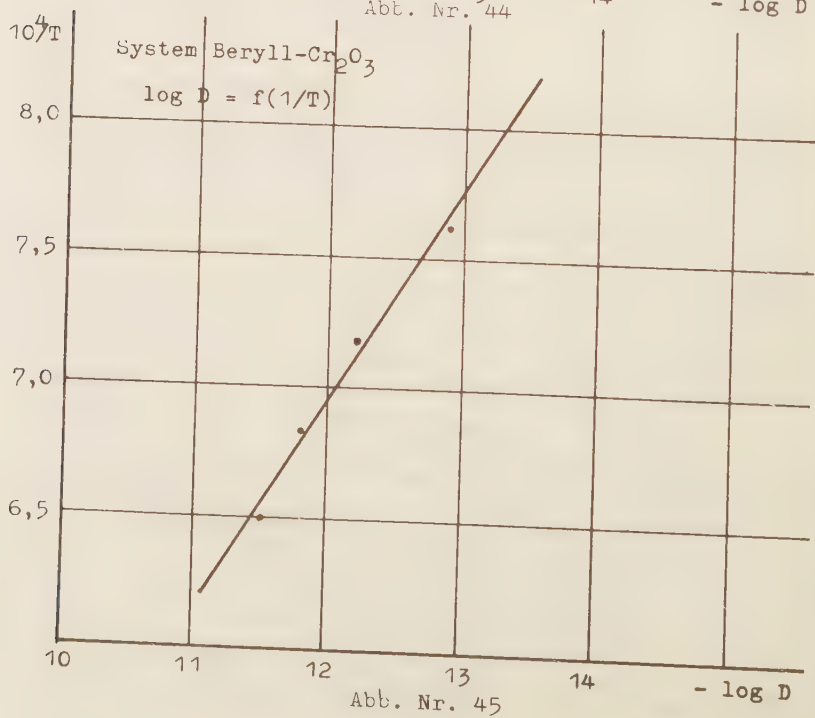
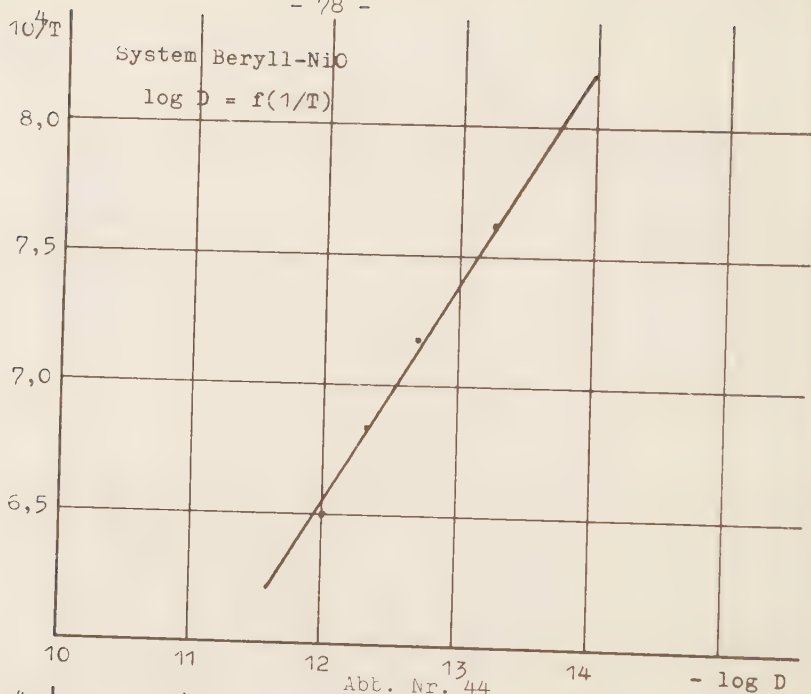


Tabelle Nr. 31
System Beryll-NiO

Mittlerer Konzentrationsverlauf in Gewichtsprozenten NiO in den Diffusionszonen. Die Werte wurden größtenteils nach der visuellen Vergleichsmethode gemessen.

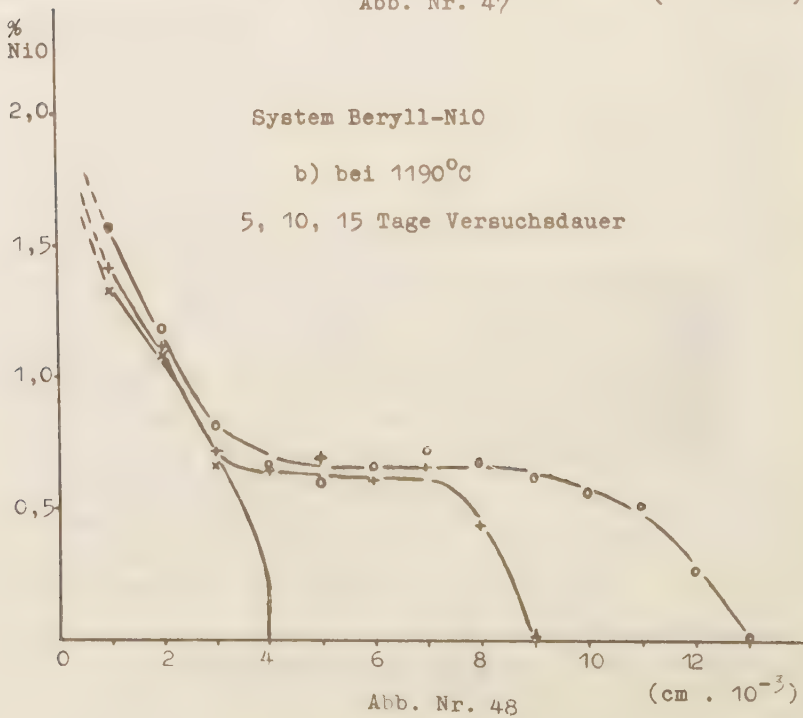
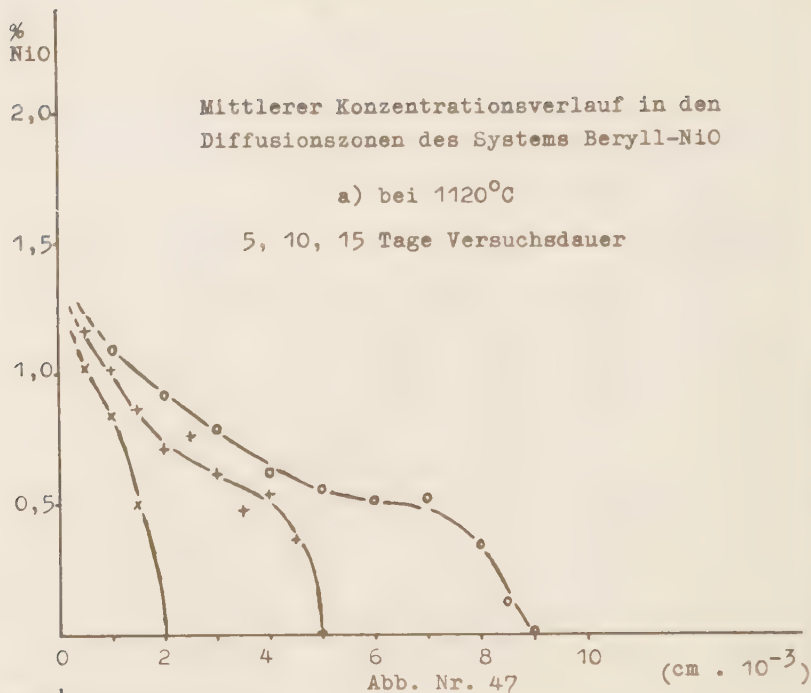
Eindring- tiefe in cm · 10 ⁻³	1120°C			1190°C			Tage
	5	10	15	5	10	15	
0,5	1,02	1,17					
1,0	0,84	1,02	1,10	1,33	1,41	1,57	
1,5	0,50	0,87					
2,0	0,01	0,71	0,92	1,08	1,12	1,18	
2,5		0,76					
3,0		0,61	0,79	0,67	0,72	0,81	
3,5		0,48					
4,0		0,54	0,62	0,01	0,65	0,67	
4,5		0,37					
5,0		0,01	0,56		0,68	0,60	
6,0			0,51		0,61	0,66	
7,0			0,52		0,65	0,72	
8,0			0,34		0,44	0,68	
9,0			0,13 0,01		0,01	0,62	
10,0						0,56	
11,0						0,51	
12,0						0,27	
13,0						0,01	



Abb. Nr. 46

Die Diffusionszonen des NiO in Beryll haben einen grünbraunen Farbton und sind unregelmäßig ausgeprägt. Zur Konzentrationsbestimmung in den Diffusionszonen mußte daher neben der Photometrierung die visuelle Bestimmungsmethode herangezogen werden. In Abbildung Nr. 46 ist ein Beispiel der Meßreihe 1190°C, 15 Tage Versuchsdauer zu sehen.

Die mittleren Konzentrationen in den Diffusionszonen betragen bei 1120°C 0,6 % NiO, bei 1190°C 0,65 % NiO.



Wie die Abbildungen (41 und 46) zeigen, sind die Diffusionszonen im Beryll nicht mehr ganz so einheitlich wie beim Magnesiumoxid und Korund. Dies ist wahrscheinlich auf den niedrigen Schmelzpunkt zurückzuführen. Doch läßt sich hier wieder eine fortschreitende Diffusionsfront erkennen. Bei den Testmischungen Fe_2O_3 trat beim Sintern bei Prozentgehalten unter 0,8 eine Farbtonverschiebung nach gelb auf. Bei CoO trat wie gewöhnlich die charakteristische Blaufärbung auf. Nach dem Sintern zeigte die Reihe der NiO -Teste ein abgestuftes Grüngrau. Die ermittelten Konzentrationsverhältnisse in den Diffusionszonen scheinen für Fe_2O_3 etwas zu hoch zu sein. Für die Temperaturabhängigkeit von D wurden folgende Werte gefunden:

System Beryll- Fe_2O_3 : $\log D = - 3,8 - 55300/RT \log e$

$$D = 1,6 \cdot 10^{-4} \exp -(55300/RT)$$

System Beryll- CoO : $\log D = - 2,68 - 61400/RT \log e$

$$D = 2,09 \cdot 10^{-3} \exp -(61400/RT)$$

System Beryll- NiO : $\log D = - 4,32 - 54100/RT \log e$

$$D = 4,8 \cdot 10^{-5} \exp -(54100/RT)$$

System Beryll- Cr_2O_3 : $\log D = - 3,38 - 57600/RT \log e$

$$D = 4,17 \cdot 10^{-4} \exp -(57600/RT)$$

Messungen an Plagioklasen

Es wurden drei verschiedenen Mineralien verwendet, deren chemische Zusammensetzung zwischen Anorthit $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ und Albit $\text{Na}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$ liegen, es sind Bytownit, Labradorit und Oligoklas. Sie gehören alle dem triklinen System an. Diese Untersuchungen bieten die Möglichkeit, Vergleiche anzustellen über die Diffusionskoeffizienten innerhalb einer Gruppe ähnlicher Mineralien mit variierender Zusammensetzung. Der verwendete Bytownit war sehr alkaliarm und stand in der Zusammensetzung dem Anorthit nahe.

Fundort: Lake View, Oregon USA Dichte: 2,7

Schmelzpunkt: $1350 - 1400^\circ\text{C}$

Form: unregelmäßige Bruchstücke (hornartig)

Farbe: fast farblos, glasklar, in dickerer Schicht leicht gelblich

Der verwendete Labradorit hatte eine Zusammensetzung, die etwa in der Mitte zwischen Albit und Anorthit liegt.

Fundort: Labradorküste Kanada Dichte: 2,6

Schmelzpunkt: etwa um 1280°C Form: unregelmäßige Bruchstücke
Farbe: bläulich, in dünner Schicht durchsichtig, hellblaue Opaleszens

Der Oligoklas stand in seiner Zusammensetzung dem Albit nahe.

Fundort: Hemet Kalifornien Dichte: 2,6

Schmelzpunkt: etwa um 1240°C

Form: große Rauten mit rauhen Flächen

Farbe: weiß, undurchsichtig

Beim Ausglühen vor den Versuchen wurde nur der Labradorit, etwas heller, behielt aber seine Opaleszens in der einen Kristallebene. Die Härte nahm beim Oligoklas stark ab, Labradorit und Bytownit blieben unverändert.

Als Kontaktflächen wurden die natürlichen Rautenflächen angeschliffen, beim Labradorit wurde die opaleszierende Kristallebene verwendet.

Die höchste Diffusionstemperatur bei Oligoklas betrug 1190°C , trotzdem war hier die Bildung einer eutektischen Schmelze nur noch schwer zu verhindern.

Die Versuche wurden wie die übrigen nach der schon beschriebenen Weise durchgeführt.

Tabelle Nr. 32

631 System Bytownit- Fe_2O_3

Versuchsdauer in Tagen, Eindringtiefe in cm $\cdot 10^{-3}$

t °C	5	10	15	20	25
1040	-	1	1	-	-
1120	-	1	2	3	4
1190	2	3	4	-	-
1265	4	7	10	-	-

Tabelle Nr. 33

632 System Bytownit-CoO

t °C	5	10	15	20	25
1040	-	1	2	-	-
1120	3	4	5	7	10
1190	3	6	8	-	-
1265	7	11	15	-	-

Tabelle Nr. 34

Diffusionskoeffizienten in cm^2/sec des Systems Bytownit- Fe_2O_3

a) aus den Werten der Eindringtiefe aus Tabelle 32

b) Vergleichswerte_a aus dem Konzentrationsverlauf

t °C	D	log D	D	log D
1040	$4,9 \cdot 10^{-15}$	- 14,31	-	-
1120	$1,6 \cdot 10^{-14}$	- 13,80	-	-
1190	$5,3 \cdot 10^{-14}$	- 13,28	-	-
1265	$2,9 \cdot 10^{-13}$	- 12,54	-	-

Tabelle Nr. 35

Diffusionskoeffizienten in cm^2/sec des Systems Bytownit-CoO

t °C	D	log D	D	log D
1040	$1,0 \cdot 10^{-14}$	- 14,00	-	-
1120	$1,1 \cdot 10^{-13}$	- 12,96	-	-
1190	$1,9 \cdot 10^{-13}$	- 12,72	-	-
1265	$6,9 \cdot 10^{-13}$	- 12,16	-	-

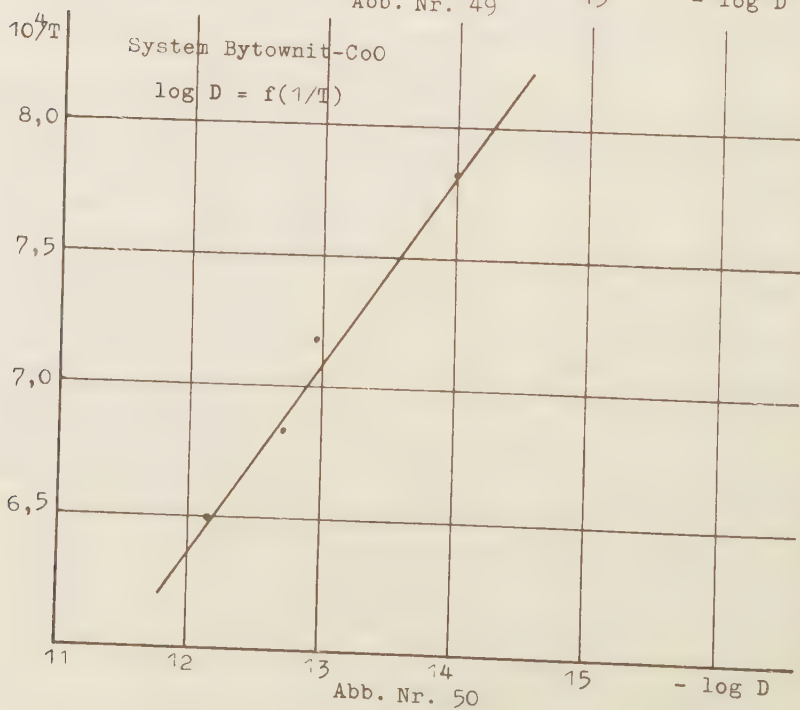
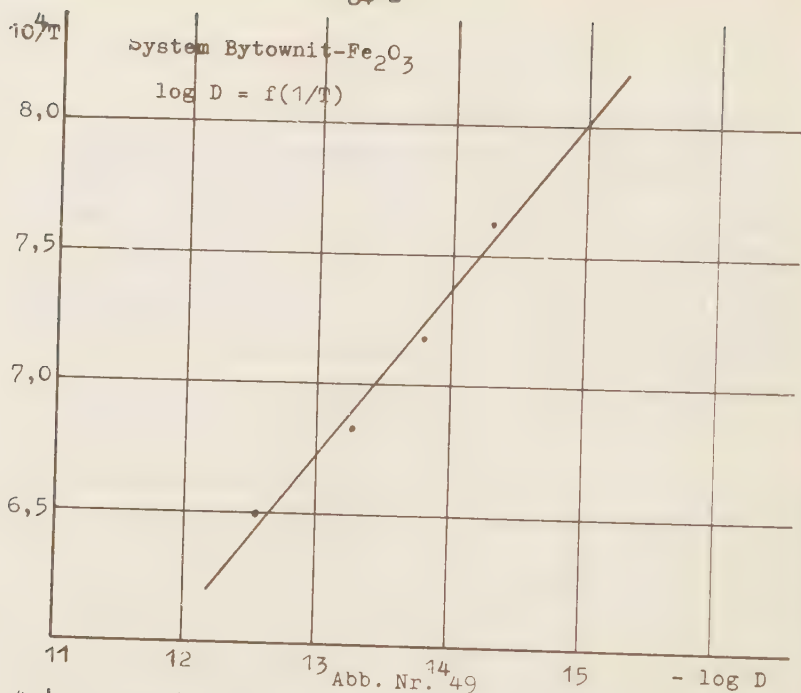


Tabelle Nr. 36

633 System Bytownit-NiO

Versuchsdauer in Tagen, Eindringtiefe in cm $\cdot 10^{-3}$

t °C	5	10	15	20	25
1040	-	-	1	-	-
1120	1	2	3	4	5
1190	3	5	8	-	-
1265	4	8	11	-	-

Tabelle Nr. 37

634 System Bytownit-Cr₂O₃

t °C	5	10	15	20	25
1040	-	-	2	-	-
1120	-	3	5	7	-
1190	-	7	12	-	-
1265	-	-	23	-	-

Tabelle Nr. 38

Diffusionskoeffizienten in cm²/sec des Systems Bytownit-NiO

a) aus den Werten der Eindringtiefe aus Tabelle Nr. 36

b) Vergleichswerte aus dem Konzentrationsverlauf

t °C	D ^a	log D ^a	D ^b	log D ^b
1040	$3,9 \cdot 10^{-15}$	- 14,41	-	-
1120	$3,0 \cdot 10^{-14}$	- 13,52	-	-
1190	$1,7 \cdot 10^{-13}$	- 12,77	-	-
1265	$3,4 \cdot 10^{-13}$	- 12,47	-	-

Tabelle Nr. 39

Diffusionskoeffizienten in cm²/sec des Systems Bytownit-Cr₂O₃

t °C	D	log D	D	log D
1040	$1,6 \cdot 10^{-14}$	- 13,80	-	-
1120	$9,7 \cdot 10^{-14}$	- 13,01	-	-
1190	$2,5 \cdot 10^{-13}$	- 12,60	-	-
1265	$2,0 \cdot 10^{-12}$	- 11,70	-	-

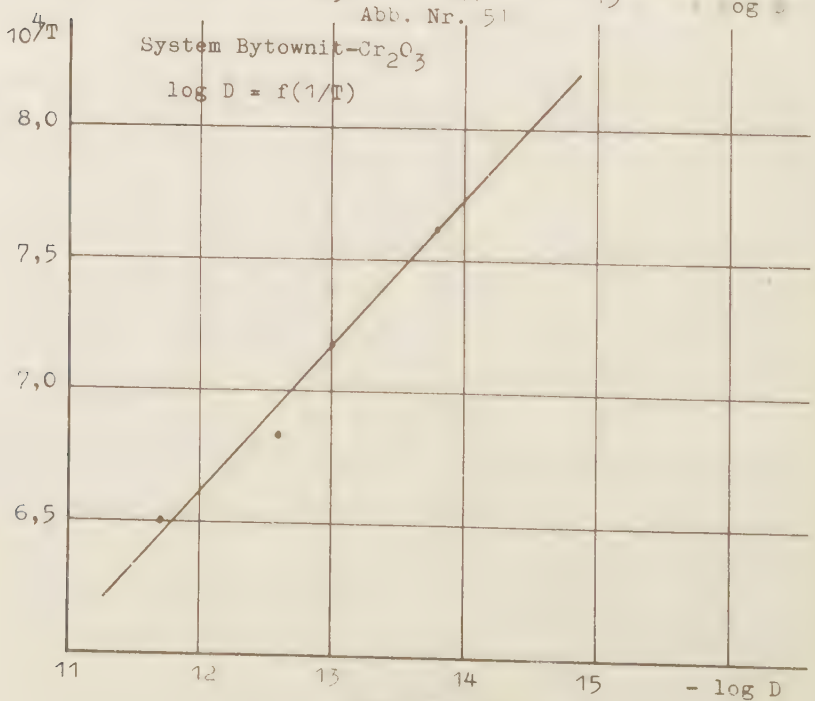
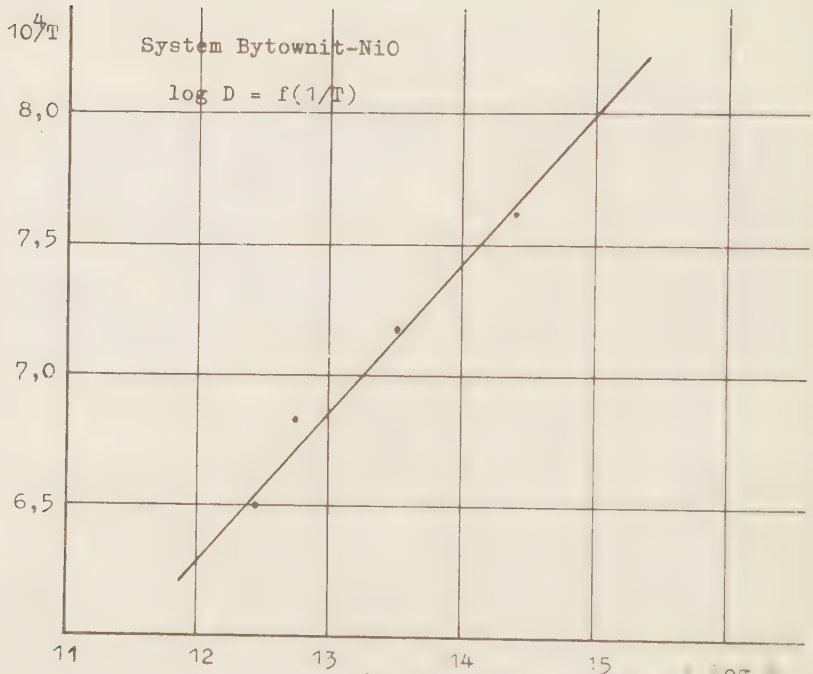


Tabelle Nr. 40

641 System Labradorit- Fe_2O_3

Versuchsdauer in Tagen, Eindringtiefe in cm $\cdot 10^{-3}$

t °C	5	10	15	20	25
1040	2	4	5	-	-
1120	4	8	7	12	15
1190	7	12	16	-	-
1265	11	16	24	-	-

Tabelle Nr. 41

642 System Labradorit-CoO

t °C	5	10	15	20	25
1040	4	7	9	-	-
1120	6	11	16	22	31
1190	11	23	29	-	-
1265	19	30	43	-	-

Tabelle Nr. 42

Diffusionskoeffizienten in cm^2/sec des Systems Labradorit- Fe_2O_3

a) aus den Werten der Eindringtiefe aus Tabelle Nr. 40

b) Vergleichswerte aus dem Konzentrationsverlauf

t °C	D	log D	D	log D
1040	$7,8 \cdot 10^{-14}$	- 13,11	-	-
1120	$2,9 \cdot 10^{-13}$	- 12,64	-	-
1190	$7,9 \cdot 10^{-13}$	- 12,10	-	-
1265	$1,7 \cdot 10^{-12}$	- 11,77	-	-

Tabelle Nr. 43

Diffusionskoeffizienten in cm^2/sec des Systems Labradorit-CoO

t °C	D	log D	D	log D
1040	$2,0 \cdot 10^{-13}$	- 12,55	-	-
1120	$1,1 \cdot 10^{-12}$	- 11,96	-	-
1190	$2,0 \cdot 10^{-12}$	- 11,59	-	-
1265	$5,3 \cdot 10^{-12}$	- 11,28	-	-

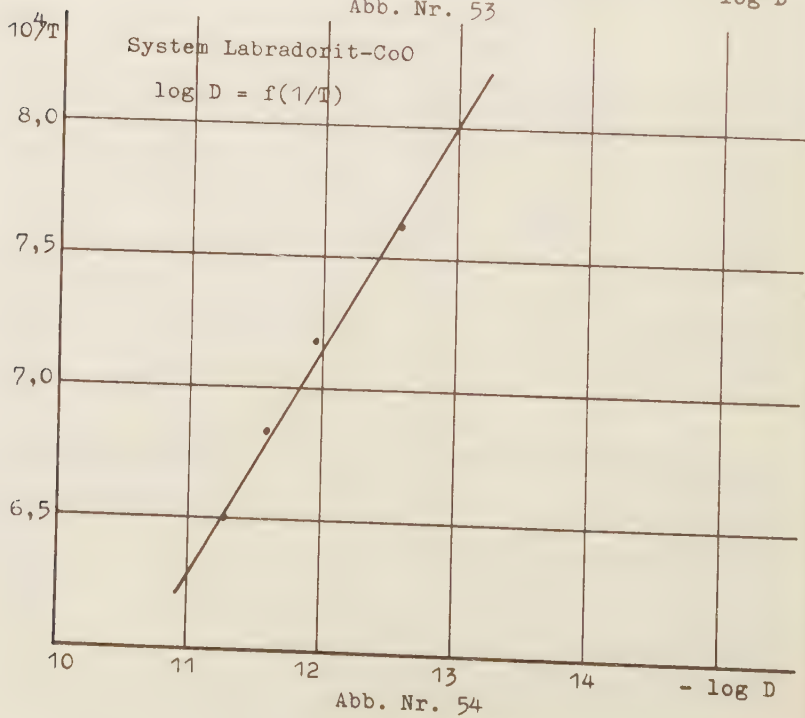
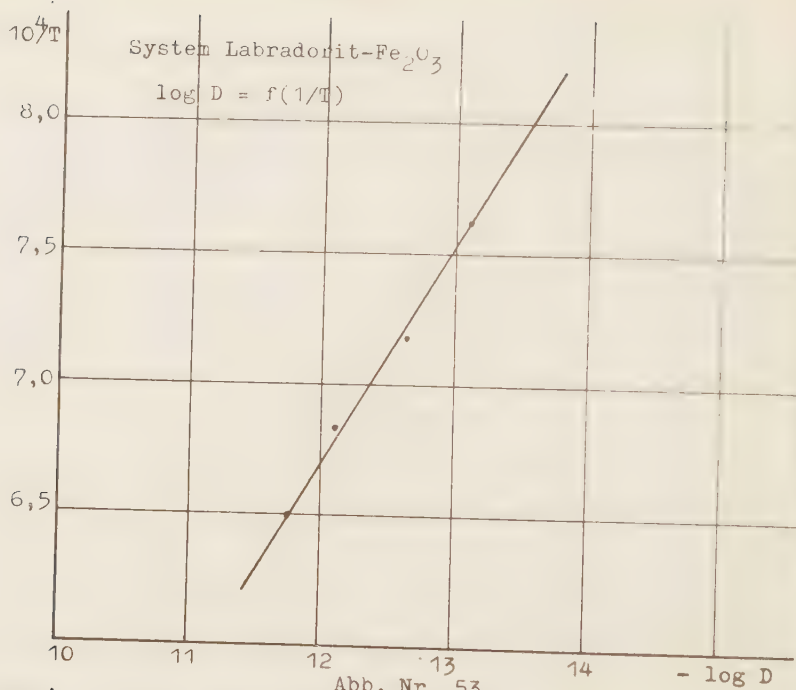


Tabelle Nr. 44

643 System Labradorit-NiO

Versuchsdauer in Tagen, Eindringtiefe in cm $\cdot 10^{-3}$

t °C	5	10	5	20	25
1040	2	4	6	-	-
1120	5	7	9	12	16
1190	8	12	19	-	-
1265	11	20	32	-	-

Tabelle Nr. 45

644 System Labradorit-Cr₂O₃

t °C	5	10	15	20	25
1040	3	4	6	-	-
1120	6	9	14	19	26
1190	9	17	22	-	-
1265	-	-	-	-	-

Tabelle Nr. 46

Diffusionskoeffizienten in cm²/sec des Systems Labradorit-NiO

a) aus den Werten der Eindringtiefe aus Tabelle Nr. 44

b) Vergleichswerte aus dem Konzentrationsverlauf

t °C	D	log D	D	log D
1040	$5,2 \cdot 10^{-14}$	- 13,04	-	-
1120	$3,8 \cdot 10^{-13}$	- 12,42	-	-
1190	$1,0 \cdot 10^{-12}$	- 12,00	-	-
1265	$2,6 \cdot 10^{-12}$	- 11,59	-	-

Tabelle Nr. 47

Diffusionskoeffizienten in cm²/sec des Systems Labradorit-Cr₂O₃

t °C	D	log D	D	log D
1040	$1,1 \cdot 10^{-13}$	- 12,96	-	-
1120	$8,5 \cdot 10^{-13}$	- 12,07	-	-
1190	$1,5 \cdot 10^{-12}$	- 11,82	-	-
1265	-	-	-	-

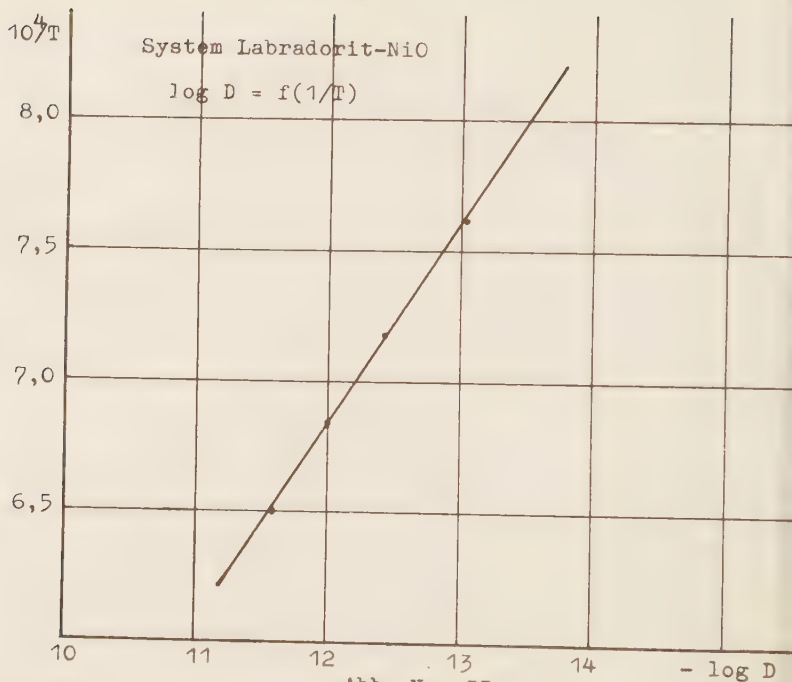


Abb. Nr. 55

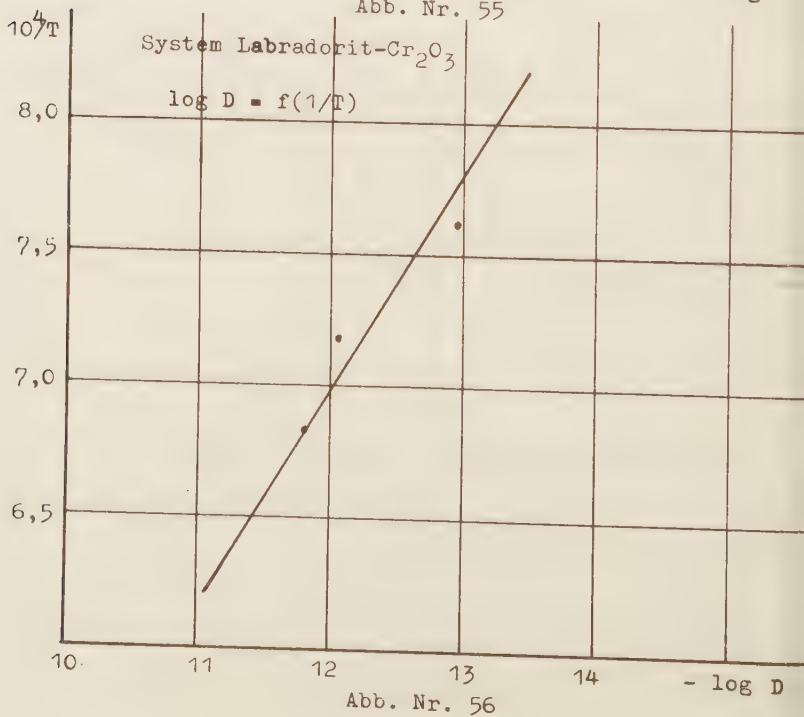


Abb. Nr. 56

Tabelle Nr. 48

651 System Oligoklas- Fe_2O_3

Versuchsdauer in Tagen, Eindringtiefe in cm $\cdot 10^{-3}$

t °C	5	10	15	20	25
1040	7	11	14	-	-
1120	10	17	22	28	35
1190	16	25	33	-	-
1265	--	-	-	-	-

Tabelle Nr. 49

652 System Oligoklas-CoO

t °C	5	10	15	20	25
1040	5	10	16	-	-
1120	12	21	29	37	44
1190	20	29	42	-	-
1265	-	-	-	-	-

Tabelle Nr. 50

Diffusionskoeffizienten in cm^2/sec des Systems Oligoklas- Fe_2O_3

a) aus den Werten der Eindringtiefe aus Tabelle Nr. 48

b) Vergleichswerte aus dem Konzentrationsverlauf

t °C	a D	log D	b D	log D
1040	$6,7 \cdot 10^{-13}$	- 12,17	-	-
1120	$2,0 \cdot 10^{-12}$	- 11,70	$5,2 \cdot 10^{-12}$	- 11,29
1190	$3,8 \cdot 10^{-12}$	- 11,42	$7,3 \cdot 10^{-12}$	- 11,14
1265	-	-	-	-

Tabelle Nr. 51

Diffusionskoeffizienten in cm^2/sec des Systems Oligoklas-CoO

t °C	D	log D	D	log D
1040	$7,7 \cdot 10^{-13}$	- 12,11	-	-
1120	$3,3 \cdot 10^{-12}$	- 11,48	$5,8 \cdot 10^{-12}$	- 11,24
1190	$5,9 \cdot 10^{-12}$	- 11,23	$1,2 \cdot 10^{-11}$	- 10,92
1265	-	-	-	-

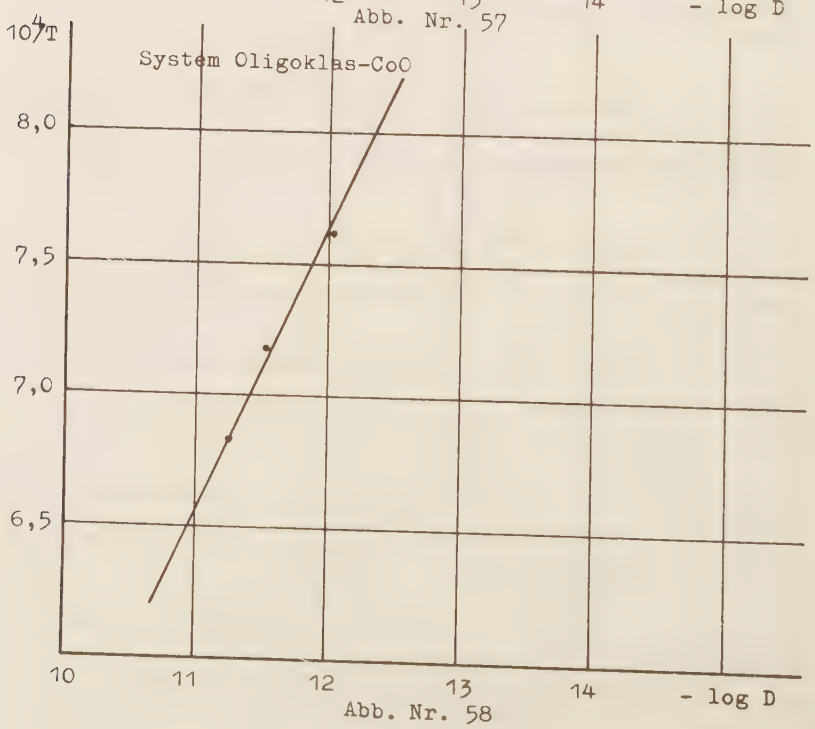
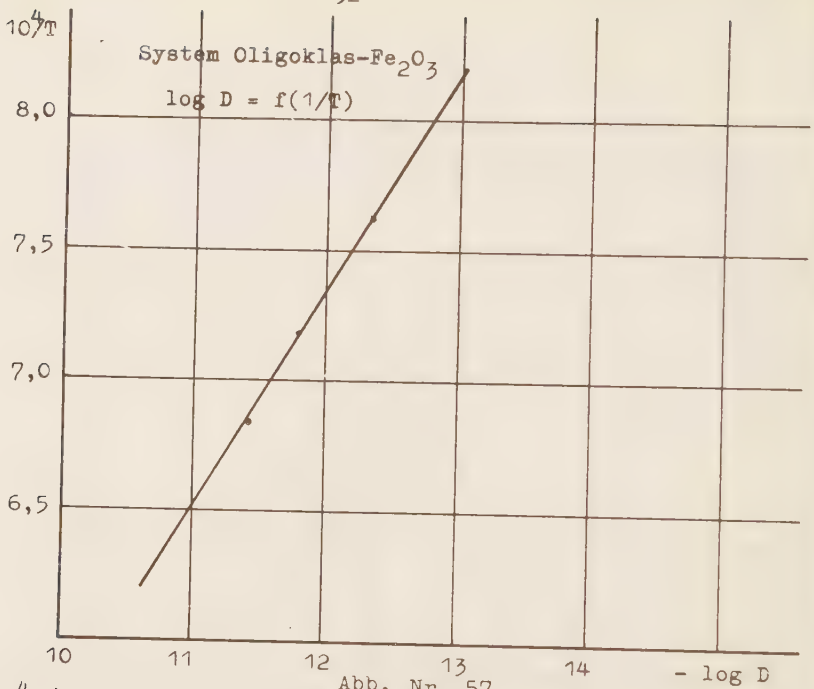


Tabelle Nr. 52
System Oligoklas- Fe_2O_3

Mittlerer Konzentrationsverlauf in Gewichtsprozenten Fe_2O_3
in den Diffusionszonen bei den Temperaturen

Eindring- tiefe in cm $\cdot 10^{-3}$	1120°C			1190°C			Tage
	5	10	15	5	10	15	
2	1,10	1,20	1,25	1,51	1,69	1,82	
4	0,72	0,98	1,09	1,16	1,36	1,53	
6	0,41	0,84	0,91	0,97	1,19	1,37	
8	0,08	0,56	0,71	0,68	1,01	1,18	
10	0,01	0,37	0,59	0,47	0,81	1,05	
12		0,17	0,48	0,23	0,69	0,91	
14		0,06	0,35	0,04	0,56	0,79	
16		0,02	0,22	0,01	0,43	0,71	
18			0,16		0,29	0,62	
20			0,09		0,21	0,50	
22			0,01		0,09	0,40	
24					0,03	0,29	
26						0,24	
28						0,12	
30						0,05	
32						0,01	

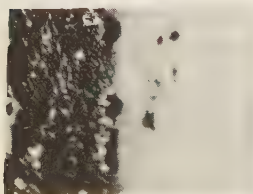


Abb. Nr. 59

Die Diffusionszonen des Systems Oligoklas- Fe_2O_3 weisen mit fortschreitender Eindringtiefe einen fast linearen Konzentrationsabfall auf. Wie auch auf Abbildung Nr. 59 ersichtlich, sind die Diffusionszonen regelmäßig ausgebildet und gestatten eine photometrische Auswertung.

Die Durchschnittskonzentration betrug in den Diffusionszonen für 1120°C ca. 0,5 % Fe_2O_3 , für 1190°C ca. 0,7 % Fe_2O_3 .

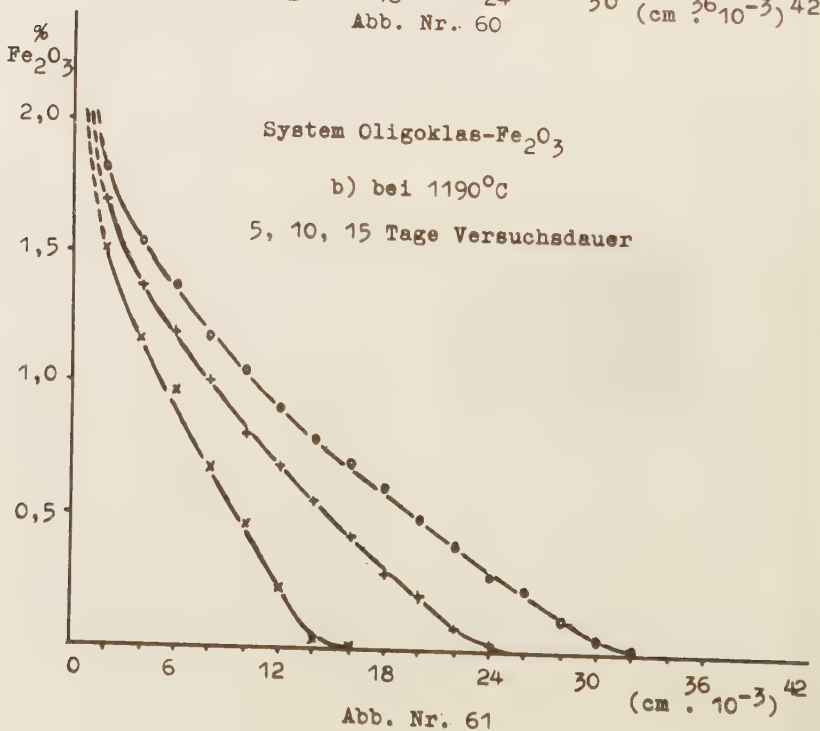
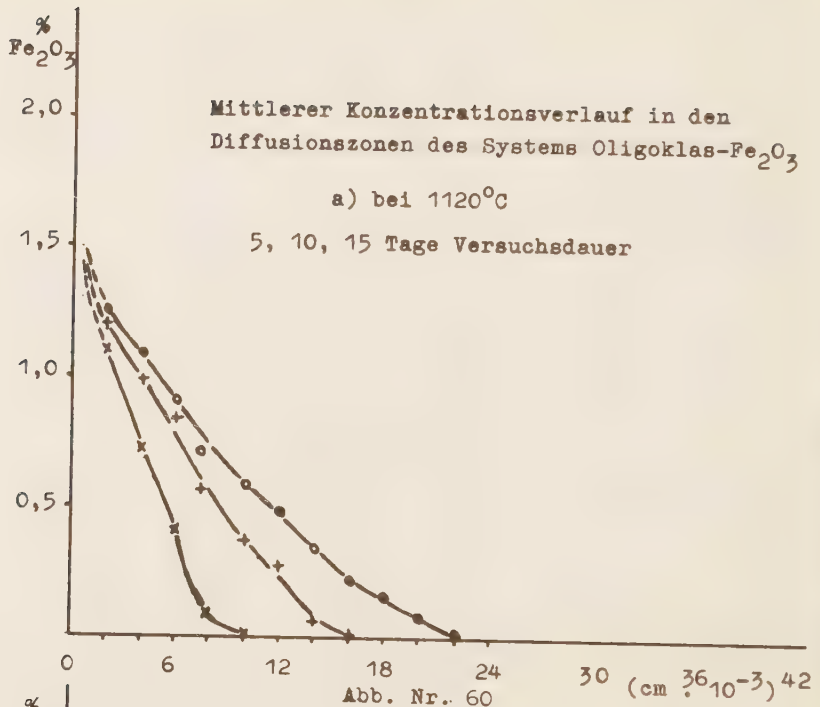


Tabelle Nr. 53

System Oligoklas-CoO

Mittlerer Konzentrationsverlauf in Gewichtsprozenten CoO in den Diffusionszonen bei den Temperaturen

Eindring- tiefe in cm · 10 ⁻³	1120°C			1190°C			Tage
	5	10	15	5	10	15	
1	1,63	1,70	1,78	1,74	1,81	2,02	
3	0,51	0,57	0,61	0,55	0,58	0,65	
6	0,31	0,42	0,49	0,46	0,50	0,52	
9	0,14	0,34	0,36	0,31	0,33	0,35	
12	0,01	0,26	0,29	0,22	0,31	0,31	
15		0,23	0,25	0,13	0,26	0,26	
18		0,18	0,23	0,09	0,25	0,26	
21		0,01	0,21	0,01	0,24	0,25	
24			0,15		0,20	0,24	
27			0,09		0,08	0,21	
30			0,01		0,01	0,20	
33						0,19	
36						0,12	
39						0,07	
42						0,01	



Abb. Nr. 62

Bei dem System Oligoklas-CoO sind die Diffusionszonen nicht so gleichmäßig ausgeprägt wie bei Oligoklas-Fe₂O₃. Deshalb mußte zur Konzentrationsbestimmung die visuelle Vergleichsmethode mit herangezogen werden.

Für beide Temperaturen wurde eine Durchschnittskonzentration von ca. 0,3 % CoO ermittelt.

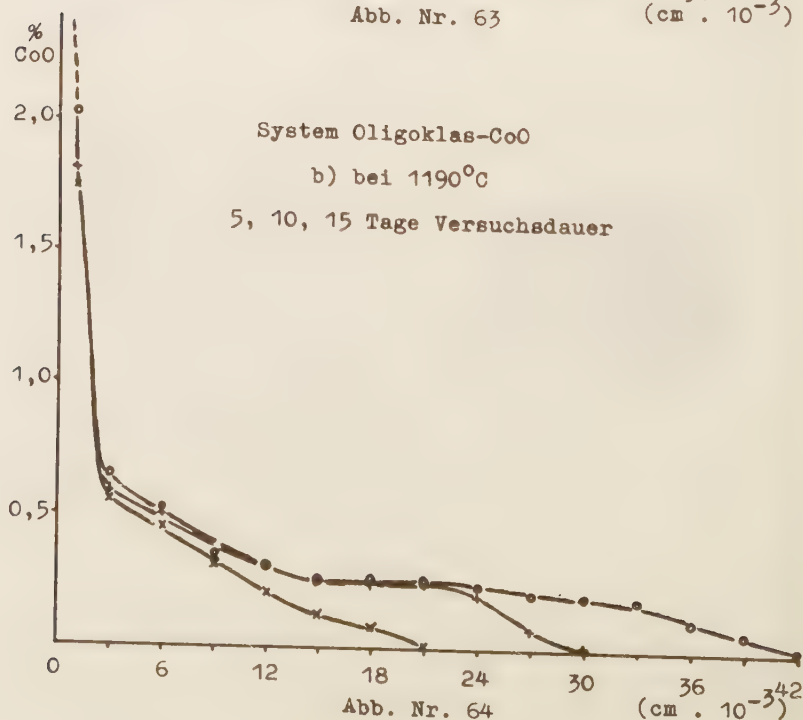
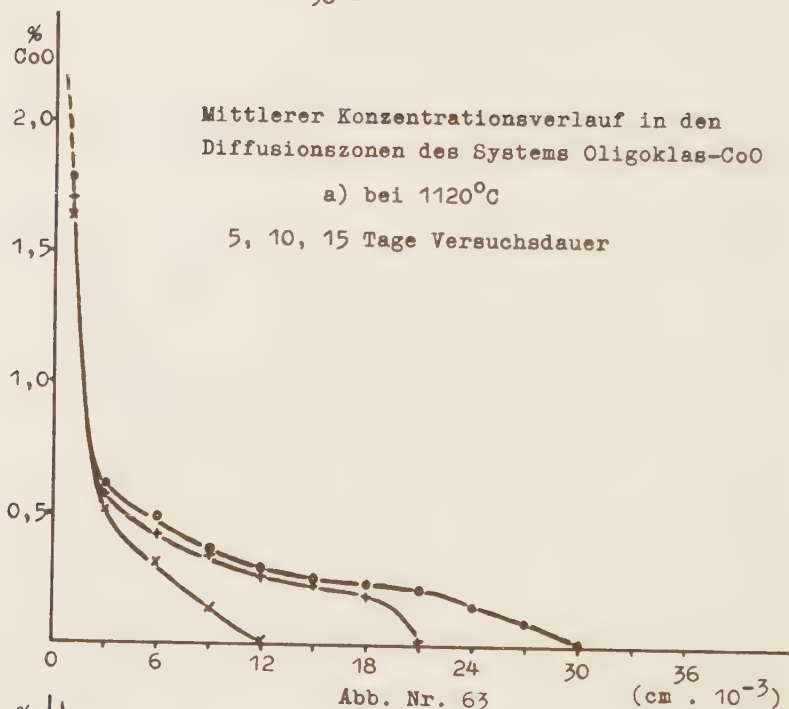


Tabelle Nr. 54

653 System Oligoklas-NiO

Versuchsdauer in Tagen, Eindringtiefe in cm $\cdot 10^{-3}$

t °C	5	10	15	20	25
1040	5	9	12	-	-
1120	9	14	21	26	32
1190	15	23	34	-	-
1265	-	-	-	-	-

Tabelle Nr. 55

654 System Oligoklas-Cr₂O₃

t °C	5	10	15	20	25
1040	9	12	16	-	-
1120	14	21	27	32	38
1190	23	35	45	-	-
1265	-	-	-	-	-

Tabelle Nr. 56

Diffusionskoeffizienten in cm²/sec des Systems Oligoklas-NiO

a) aus den Werten der Eindringtiefe aus Tabelle Nr. 54

b) Vergleichswerte aus dem Konzentrationsverlauf

a

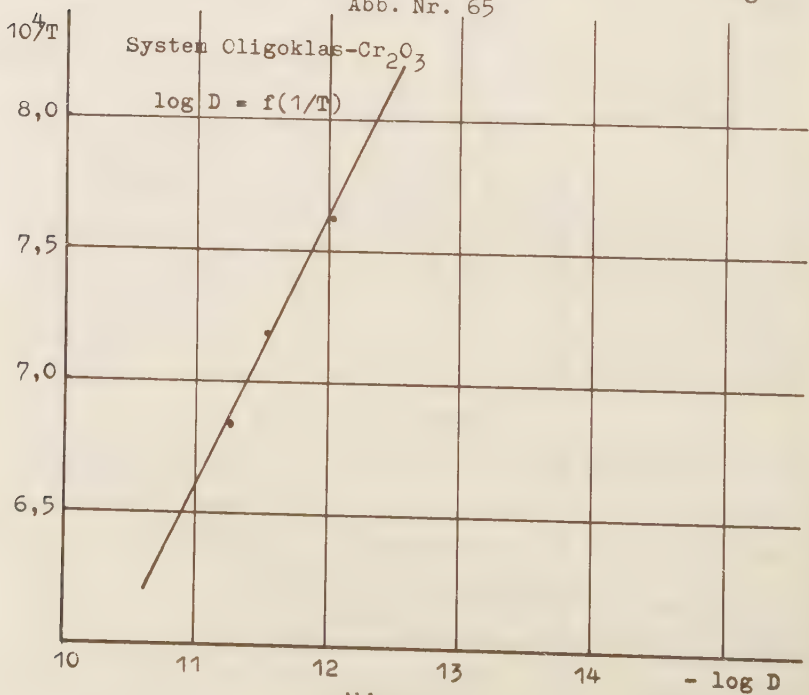
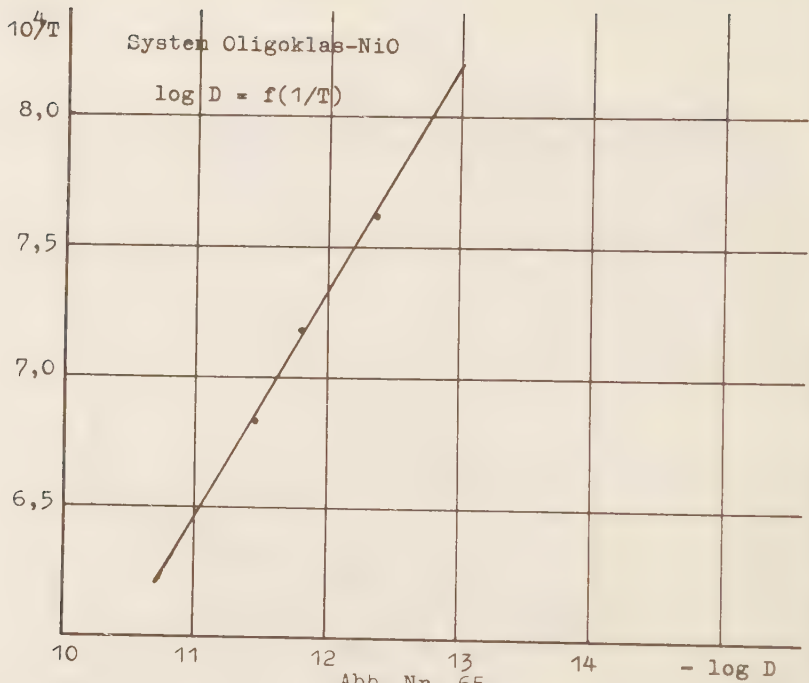
b

t °C	D	log D	D	log D
1040	$4,4 \cdot 10^{-13}$	- 12,36	-	-
1120	$1,6 \cdot 10^{-12}$	- 11,80	-	-
1190	$3,4 \cdot 10^{-12}$	- 11,47	-	-
1265	-	-	-	-

Tabelle Nr. 57

Diffusionskoeffizienten in cm²/sec des Systems Oligoklas-Cr₂O₃

t °C	D	log D	D	log D
1040	$9,2 \cdot 10^{-13}$	- 12,04	-	-
1120	$2,9 \cdot 10^{-12}$	- 11,54	-	-
1190	$6,9 \cdot 10^{-12}$	- 11,16	-	-
1265	-	-	-	-



Die Ergebnisse zeigen für die Plagioklase ein zur Höhe des Schmelzpunktes umgekehrt proportionales Verhalten. Mit steigendem Alkaligehalt von Bytownit nach Oligoklas und gleichzeitig fallendem Schmelzpunkt, werden die Eindringtiefen und damit die Diffusionskoeffizienten größer. Bei den Konzentrationsverläufen innerhalb der Diffusionszonen machen sich die niedrigen Schmelzpunkte bemerkbar. Diffusionszonen mit fast konstantem Gehalt an farbigem Oxid treten in der Reihe der Plagioklase bei den angewendeten Versuchstemperaturen nicht mehr so klar auf wie bei den vorangegangenen Versuchsreihen. Doch ist auch hier der Konzentrationsabfall nicht ganz kontinuierlich. Wegen der stärkeren Farbtonänderung im Konzentrationsverlauf wurden die Farbtestreihen besonders umfangreich mit Zwischenwerten hergestellt. Als Beispiel sind hier aber nur die Ergebnisse am Oligoklas gezeigt worden, da sich die Ergebnisse der übrigen hiervon nicht wesentlich unterscheiden.

Bei den untersuchten Systemen ergab sich für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für

Bytownit- Fe_2O_3 :	$D = 4,17 \cdot 10^{-3} \exp - (72400/\text{RT})$
" -CoO:	$D = 4,79 \cdot 10^{-2} \exp - (76750/\text{RT})$
" -NiO:	$D = 8,71 \cdot 10^{-2} \exp - (80600/\text{RT})$
" - Cr_2O_3 :	$D = 7,94 \cdot 10^{-1} \exp - (82900/\text{RT})$
Labradorit- Fe_2O_3 :	$D = 1,10 \cdot 10^{-4} \exp - (55300/\text{RT})$
" -CoO:	$D = 2,14 \cdot 10^{-4} \exp - (53700/\text{RT})$
" -NiO:	$D = 6,31 \cdot 10^{-4} \exp - (59200/\text{RT})$
" - Cr_2O_3 :	$D = 3,98 \cdot 10^{-4} \exp - (56700/\text{RT})$
Oligoklas- Fe_2O_3 :	$D = 8,91 \cdot 10^{-4} \exp - (56300/\text{RT})$
" -CoO:	$D = 1,74 \cdot 10^{-5} \exp - (43900/\text{RT})$
" -NiO:	$D = 3,09 \cdot 10^{-4} \exp - (53300/\text{RT})$
" - Cr_2O_3 :	$D = 3,98 \cdot 10^{-5} \exp - (46100/\text{RT})$

7 Diskussion

Es sei vorausgeschickt, daß bei den Versuchsanordnungen und Auswertungsmethoden, die hier angewendet wurden, nur etwa größenordnungsmäßig richtige Werte für die Diffusionskoeffizienten gefunden wurden. Betrachtet man nämlich die Arbeiten, die sich vor Einführung der radioaktiven Methoden mit Messungen der Festkörperdiffusion nach klassischen Methoden befaßten, so sieht man, daß meistens nur auf eine etwa größenordnungsmäßige Richtigkeit der Meßergebnisse hingewiesen wird, z. B. (55).

Von den beiden Wegen, die zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten D führten, ist wohl der, bei dem der Wert der Eindringtiefe einging, der genauere. Wenn dabei auch mit Mittelwerten, die aus stark differierenden Meßwerten gebildet wurden, gerechnet wurde, so sind hier doch genauere Aussagen zu machen als bei der Vergleichsmethode, bei der die in der Zeiteinheit überdiffundierte Stoffmenge gemessen wurde. Deshalb wurden auch die Werte der ersten Methode für alle weiteren Berechnungen verwendet.

Die Meßergebnisse der Vorversuche unterscheiden sich wesentlich von denen an grobkristallinen Festkörpern. Die Eindringtiefe und die überdiffundierte Stoffmenge sind um ca. zwei Zehnerpotenzen größer. Die Ursache hierfür ist in energetisch begünstigteren Diffusionsmechanismen, wie Korngrenzen- und Grenzflächendiffusion zu suchen. Wir haben es hier mit einer sogenannten Pastillreaktion zu tun, wie sie z. B. von Jagitsch (71) durchgeführt worden ist. Hierbei könnte man bei geeigneter Anordnung die von einer in die andere Pastille überdiffundierte Stoffmenge durch Wägung bestimmen. Hiermit stehen die verwendeten Versuchsanordnungen und die Ergebnisse den schon erwähnten Pulverreaktionen sehr nahe. Bei der hier auftretenden großen Eindringtiefe ist die große Affinität des TiO_2 im festen Zustand mitverantwortlich, bei dem nach Hedvall (72) schon bei 230°C mit BaO_2 eine Bariumtitanatbildung auftritt.

Bei der Diffusion in den Mineralien kann man, wie schon gesagt, vorwiegend eine Gitterdiffusion annehmen. Im Ergebnis macht sich das durch die geringere Eindringtiefe und die geringere überdiffundierte Stoffmenge bemerkbar.

Zusätzlich tritt hier eine grundsätzlich neue Erscheinung bei den Untersuchungsergebnissen auf. Während Gase, wie bekannt, unbegrenzt in jedem Verhältnis mischbar sind, zeigen bekanntlich Flüssigkeiten und Festkörper lediglich mehr oder weniger begrenzte Mischbarkeiten. Wie auf den Abzügen der Farbdias ersichtlich, haben die Diffusionszonen zunächst nur einen geringen Konzentrationsabfall, und zum farblosen Mineral hin eine nur kurze Zone einer stark bis gegen Null fallenden Konzentrationskurve.

Für diesen Befund soll hier folgender Deutungsversuch angegeben werden. Trotz eines großen "Diffusionsdruckes" vom Metalloxid her, vermag das Kristallgitter des betreffenden Minerals bei einer bestimmten Temperatur nur eine begrenzte Zahl von Metalloxidmolekeln einzubauen, oder anders ausgedrückt, die Löslichkeit des Metalloxids im betreffenden Mineral ist beschränkt, oberhalb der Konzentrationskurve herrscht ein verbotenes Gebiet. Überschüssiges Metalloxid würde auskristallisieren oder unter Bildung einer chemischen Verbindung ein neues Kristallgitter aufbauen, in das dann eventuell ein höherer Prozentsatz des Diffusionspartners eindiffundieren kann. Dieses ist bei Fulverreaktionen mit verschiedenen, oft stöchiometrischen Mischungsverhältnissen, an zahlreichen Systemen eingehend untersucht worden. Bei den Diffusionsmessungen an Mineralien liegen aber Verhältnisse vor, bei denen eine reine Gitterdiffusion betrachtet wird, wobei das Gitter des Diffusionsmediums erhalten bleibt.

Vergleicht man diesen Befund mit den theoretischen Deutungen des Diffusionsmechanismus in Realkristallen, z. B. nach Schottky und Wagner (21), so erkennt man hier eine Übereinstimmung insofern, als hiernach die Diffusion über Gitterfehlstellen erfolgt, die in wechselnden Prozentgehalten in jedem Realkristall vorhanden sind. Das nach erfolgter Diffusion erhaltene Untersuchungsmaterial stellt jeweils einen eingefrorenen Zustand zu einer bestimmten Zeit t bei einer bestimmten Temperatur dar. Wenn nun in diesem Augenblick entsprechend der energetischen Bedingungen ein Teil der Fehlstellen durch den Diffusionspartner besetzt ist, so herrscht in der gesamten Eindringzone eine annähernd gleiche Konzentration des Diffusionspartners, da beliebig viel

nachdiffundieren kann. Für das vorliegende Gitter des Diffusionsmediums bei gegebener Temperatur ist nach Einstein (73) in der Diffusionszone ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand erreicht, der durch Ausgleich lokaler Potentialunterschiede auf dem Wege der Diffusion erreicht worden ist.

Während die Werte der einzelnen Konzentrationsverläufe in den Diffusionszonen jeweils aus Mittelwerten gebildet wurden, stellen die als Beispiele gebrachten Abzüge der Farbdias nur einen beliebigen kleinen Ausschnitt der gesamten Diffusionszone in ca. 100-facher Vergrößerung dar. Wenn auch durch das Abzugsverfahren Helligkeitsunterschiede und öfter geringe Farbtonverschiebungen auftreten, so erkennt man doch auf allen Abbildungen die Phasen des Metalloxids A und die des farblosen Minerals B und dazwischen die aufgetretene Diffusionszone b. Bei eingehender Betrachtung kann man aber bei der Mehrzahl der Abbildungen weitere differenzierte Feststellungen machen. Wenn man die Betrachtung bei der Phase A beginnt, so lassen sich hier keinerlei Veränderungen feststellen. Dicht an der ursprünglichen Phasengrenze AB erscheint durchschnittlich in einer dünnen Zone a ein höherer Konzentrationsgehalt von A in B. Das Mineral ist hier mehr oder weniger stark vom Metalloxid "angefressen", d. h. hier spielen in untergeordnetem Maße Festkörperreaktionen mit Verbindungsbildung unter Aufbau eines neuen Kristallgitters eine Rolle. Dadurch unterscheidet sich die Grenzschicht wesentlich von der eigentlichen Diffusionszone b. Diese schließt sich nach einem kurzen ziemlich steilen Konzentrationsabfall an die meist extrem dünne Grenzschicht an. In der Diffusionszone b ist nun, wie schon gesagt, die Konzentration bis zu einer bestimmten Eindringtiefe annähernd konstant, von hier aus fällt dann in einer weiteren Grenzschicht c die Konzentration des Metalloxids der Phase A schnell gegen Null ab.

Die Aufnahmen von verschiedenen Diffusionszeiten bei gleicher Temperatur zeigen nur eine Verschiebung der Zonengrenze, aber praktisch keine Konzentrationsveränderung. Man kann sich daher folgendes Bild von den Diffusionsvorgängen der Metalloxide in den Mineralien machen: Abgesehen von der Grenzschicht a mit höherem Konzentrationsgehalt in der Kon-

taktzone, diffundiert das Metalloxid in der Hauptdiffusionszone b nur mit einem schwachen oder gar keinem Konzentrationsgefälle. Diese Hauptzone stellt eine Sättigungszone und im thermodynamischen Sinne eine Gleichgewichtszone und damit den Endzustand des freiwilligen Diffusionsvorganges bei bestimmter Temperatur dar. In der Zeiteinheit schreitet die Zone in der x-Richtung nach Tammann (74) etwa proportional $\sqrt{t}$ voran und "schiebt" einen Diffusions-"Schwanz" c vor sich her, der nach angeführtem Schema als Realisierung des gestrichelten idealen Konzentrationsverlaufs aufgefaßt werden kann.

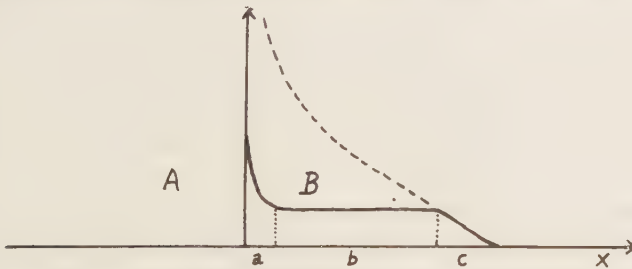


Abb. Nr. 67

Während der Diffusion wird das Metalloxid laufend in die gesättigte Zone b aus der Phase A nachgeliefert. Nur so ist das Fortschreiten der Zone bei konstantem Metalloxidgehalt zu erklären. Dieser Befund veranlaßte dazu, zunächst auf den Konzentrationsverlauf keine Rücksicht zu nehmen und lediglich die Eindringtiefe des farbigen Metalloxids bei allen Diffusionssystemen zu bestimmen. Hieraus war eine Errechnung des jeweiligen Diffusionskoeffizienten nach einer einfachen mathematischen Beziehung möglich (siehe S. 11). Der sogenannte "Diffusionsschwanz" c war bei dem Wert der Eindringtiefe mit eingeschlossen. Eine immer stattfindende Gegendiffusion des Diffusionsmediums wurde bei der Messung vernachlässigt.

Wenn die Diffusionstemperaturen nur wenig unter dem Schmelzpunkt des betreffenden Minerals liegen, gelten allerdings etwas andere Gesetzmäßigkeiten. Wie Aufnahmen der Systeme von Metalloxiden mit Plagioklassen zeigen, ist hier die Zone b der Konzentrationskonstanz nicht so ausgeprägt, während die Zone a breiter ist. Dies ist höchstwahrscheinlich auf Auswirkungen bei der Temperatur des beginnenden Schmelzflusses zurückzuführen. Vielleicht spielt hier auch die höhere

Beweglichkeit der vorhandenen Alkaliionen eine Rolle, die als Gegendiffusion in nicht unerheblicher Menge in das Metalloxid Phase A wandern können. Auch bei einigen Abbildungen der übrigen Systeme sind solche Abweichungen zu erkennen. Das liegt sicher daran, daß hier schwer ideale Verhältnisse zu erhalten waren. Die Hauptursache sind Kontaktfehler an der Phasengrenze und Inhomogenitäten in den Mineralien.

Bei der zur Anwendung gekommenen kolorimetrischen Gehaltsbestimmung in Festkörpern auf Vergleich muß zunächst die Gewähr dafür gegeben sein, daß der vorhandene Prozentanteil der Farbtiefe proportional ist. Wie Vergleichsbestimmungen mit den Testreihen ergaben, war dieses auch bei den verwendeten Mischungen mit geringen Abweichungen der Fall.

Die heute fast ausschließlich verwendeten radioaktiven Methoden sind natürlich der kolorimetrischen weit überlegen. Für die hier verlangte größenordnungsmäßige Richtigkeit reichte die Methode aber gut aus. Während bei der Bestimmung der Eindringtiefen der Endpunkt visuell leicht erkennbar war, lag bei der Bestimmung des Konzentrationsverlaufs eine große Fehlerquelle bei den Testreihen. Hierbei traten Probleme auf, die von Oxidfarben bei Porzellan schon lange bekannt sind, indem immer wieder durch nicht kontrollierbare Einflüsse verschiedene Nuancen der Farbtöne herauskamen. Durch Vergleich mit den Farbtönen der Diffusionszonen konnten abweichende Tests leicht aussortiert werden.

Bei der Auswertung der Diffusionszonen auf dem Wege über eine Vergrößerung auf Farbfilmen und anschließende Photometrierung zur Bestimmung der Durchschnittskonzentration in der Diffusionszone b, traten mehrere Fehlerquellen auf. Die hier größte bestand darin, daß die polierten Oberflächen der Versuchsobjekte in verschiedener Weise das Licht reflektierten. Die unterschiedliche Reflexion der Versuchssysteme konnte durch Auftragen eines hauchdünnen Ölfilms etwas vermindert werden, indem die Oberflächen mit einem ganz schwach geölten Wollappen poliert wurden. Es wurde hierdurch höchstwahrscheinlich eine unterschiedliche "Weißverschleierung" der Oberfläche weitgehend aufgehoben, die durch winzige Kratzer auf derselben hervorge-

rufen wurde. An den eingeschlossenen Gasblasen in den Oxiden trat eine Totalreflexion auf. Diese konnte durch keine Methode beseitigt werden. So erscheinen die Gasblasen als weiße Punkte auf den Farbfilmern und stören eine exakte Photometrierung wesentlich. Weiterhin wurde die Auswertung durch eine unregelmäßige Ausbildung der Diffusionszonen erschwert. Daher wurde in manchen Fällen auf die visuelle Auswertungsmethode zurückgegriffen, die auf Seite 40 beschrieben ist, mit der die Konzentration der Zone b in befriedigender Weise bestimmt werden konnte.

Die Genauigkeit der errechneten Werte für D_0 und Q für die Funktion der Konzentrationsabhängigkeit von D , hängt von der Richtigkeit der Ermittlung der Diffusionskoeffizienten ab, die eingangs erwähnt wurde. Während bei den Mineralien kaum Vergleiche zwischen schon bekannten und den gemessenen Werten von Q und D_0 angestellt werden können, höchstens zwischen Naturkorund und Aluminiumoxid, bieten die Ergebnisse beim kristallisierten Magnesiumoxid eine gute Vergleichsmöglichkeit. Eine Arbeit über die Diffusion der reinen Phasen CoO-MgO lag nicht vor. Deshalb sollen, da hier eine reine Gitterdiffusion vorliegt, die Messergebnisse der Selbstdiffusion in MgO als Vergleich dienen. Lindner und Parfitt (75) fanden für die Diffusion von ^{28}Mg in MgO -Kristallen zwischen 1400 und 1600°C die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur zu $D = 0,249 \exp - 79,0/RT$.

Für die Diffusion von CoO in MgO wurde hier erhalten: $D = 0,145 \exp - 69,1/RT$. Auch in den Arbeiten, in denen die Selbstdiffusion von MeO in MeO.MgO gemessen wird, werden Ablöseenergien von ca. 80 kcal erhalten. Wenn auch der hier gefundene Wert um 10 kcal tiefer liegt als der Wert der Selbstdiffusion des Mg in MgO , so kann man doch die Aussage machen, daß der gefundene Wert größenordnungsmäßig in gleichen Bereich liegt, da es auch möglich ist, daß eine derartige Fremddiffusion wie im vorliegenden Fall nur eine geringere Ablöseenergie erfordert.

Während man anhand der Vorversuche mit Metalloxiden höchstens einige Aussagen über Probleme technischer Prozesse machen könnte, bei denen die Diffusion eine Rolle spielt, erlauben die Messungen an Mineralien eine kurze Betrachtung

über Diffusionsprozesse in ihrem Ursprungsort, der Erdrinde. Macht man die Ergebnisse, die bei den Messungen an Korund und Beryll gefunden wurden, zur Grundlage, so kommt man zu dem Schluß, daß ein großer Stoffumsatz durch Diffusion in Kristallgittern, wie ihn, wie eingangs erwähnt, Bugge vermutet, ziemlich unwahrscheinlich ist. Über die Stoffumsätze bei den Plagioklassen kann man wegen der Kürze der Versuchsdauern keine genaueren Angaben in dieser Richtung machen, doch wird hier bei längeren Versuchszeiten auch kaum ein höherer Stoffumsatz zu erwarten sein. So erscheinen auch die Vermutungen von Noritomi (76), der von den Leitfähigkeiten der Gesteine auf die Diffusionskoeffizienten schließt, unwahrscheinlich, wenn er eine Größenordnung der Diffusionskoeffizienten von 10^{-5} cm²/sec angibt.

Wenn man mit den hier gefundenen Werten überschlagsmäßige Berechnungen anstellt, indem man eine Diffusionsdauer von 10^8 Jahren ansetzt, wie sie in der Erdrinde möglich ist, so erhält man Eindringtiefen von maximal 30 Metern. In diesem Bereich kann in kristallisierten Phasen unterhalb des Schmelzpunktes beider Diffusionspartner nur eine Diffusionszone von ca. 1 % Fremdstoffgehalt im Gitter des Diffusionsmediums fortschreiten. Das bedeutet also, daß auch im nahen Bereich kein großer Stoffumsatz stattfinden kann. Befinden sich in der Natur also verschiedene Phasen in Kontakt, so kann man nur im Nahbereich mit einem zwar nur geringen Stoffumsatz rechnen. Als Gedankenexperiment sei hier ein vom Magma aufgeheizter Schwermetallerzgang angeführt, der in einem ehemals reinen Alkalisilikat eingebettet ist, das nun durch Diffusion im Laufe der Zeit mit Schwermetallionen "verunreinigt" worden ist. Diesem möglichen natürlichen Vorgang entsprechen im Prinzip die hier angestellten Versuche.

8 Zusammenfassung

Nach einem historischen Überblick wurden theoretische Deutungen über das Zustandekommen der Diffusion erwähnt und die wichtigsten Meßmethoden für Festkörperdiffusionen angeführt. Im apparativen Teil wurde der Bau eines Silitofens und einer Photometriereinrichtung beschrieben. Als Versuchsobjekte dienten ausgewählte angeschliffene Mineralienstücke, die mit farbigem Metalloxid zur Diffusion in Kontakt gebracht wurden. Die Auswertung erfolgte auf dem Wege der Festkörperkolorimetrie auf Vergleich. Berechnet wurden die Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten, hieraus wurden D_0 und Q (Ablöseenergie) bestimmt. Für folgende Systeme wurde die Temperaturabhängigkeit von D gefunden:

Titandioxid- Fe_3O_4 :	$D = 2,19 \cdot 10^{-3} \exp - (35800/\text{RT})$
" -CuO:	$D = 1,62 \cdot 10^{-4} \exp - (30700/\text{RT})$
Magnesiumoxid- Fe_2O_3 :	$D = 2,82 \cdot 10^{-2} \exp - (65800/\text{RT})$
" -CoO:	$D = 1,45 \cdot 10^{-1} \exp - (69100/\text{RT})$
Korund- Fe_2O_3 :	$D = 1,32 \cdot 10^{-2} \exp - (76800/\text{RT})$
" -CoO:	$D = 2,00 \cdot 10^{-3} \exp - (67000/\text{RT})$
" -NiO:	$D = 3,80 \cdot 10^{-3} \exp - (70900/\text{RT})$
" - Cr_2O_3 :	$D = 1,18 \cdot 10^{-2} \exp - (72100/\text{RT})$
Beryll- Fe_2O_3 :	$D = 1,60 \cdot 10^{-4} \exp - (55300/\text{RT})$
" -CoO:	$D = 2,09 \cdot 10^{-3} \exp - (61400/\text{RT})$
" -NiO:	$D = 4,80 \cdot 10^{-5} \exp - (54100/\text{RT})$
" - Cr_2O_3 :	$D = 4,17 \cdot 10^{-4} \exp - (57600/\text{RT})$
Bytownit- Fe_2O_3 :	$D = 4,17 \cdot 10^{-3} \exp - (72400/\text{RT})$
" -CoO:	$D = 4,79 \cdot 10^{-2} \exp - (76750/\text{RT})$
" -NiO:	$D = 8,71 \cdot 10^{-2} \exp - (80600/\text{RT})$
" - Cr_2O_3 :	$D = 7,94 \cdot 10^{-1} \exp - (82900/\text{RT})$
Labradorit- Fe_2O_3 :	$D = 1,10 \cdot 10^{-4} \exp - (55300/\text{RT})$
" -CoO:	$D = 2,14 \cdot 10^{-4} \exp - (53700/\text{RT})$
" -NiO:	$D = 6,31 \cdot 10^{-4} \exp - (59200/\text{RT})$
" - Cr_2O_3 :	$D = 3,98 \cdot 10^{-4} \exp - (56700/\text{RT})$
Oligoklas- Fe_2O_3 :	$D = 8,91 \cdot 10^{-4} \exp - (56300/\text{RT})$
" -CoO:	$D = 1,74 \cdot 10^{-5} \exp - (43900/\text{RT})$
" -NiO:	$D = 3,09 \cdot 10^{-4} \exp - (53300/\text{RT})$
" - Cr_2O_3 :	$D = 3,98 \cdot 10^{-5} \exp - (46100/\text{RT})$

9 Literaturverzeichnis

- (1) M. Faraday J. Stodart, Quart. J. Sci. 9, 319 (1820)
zit. n. W. Jost, Diffusion S. 108 (Stein-
kopff, Darmstadt 1957)
- (2) W. C. Roberts-Proc. Roy. Soc. (London) 59, 283 (1896)
Austen u. 67, 101 (1900)
- (3) W. Spring Bull. Soc. Chim. France 44, 167 (1885)
u. 46, 299 (1886)
- (4) J. W. Cobb J. Soc. chem. Ind. 29, 69, 250, 399 (1910)
- (5) D. Baralew Z. anorg. Chem. 160, 92 (1927)
- (6) J. A. Hedvall (Über die Bildung von Rinmans Grün,
Thenards Blau und Bleu Céleste)
Ber. 45, 2095 (1912)
Z. anorg. Chem. 86, 201 und 296 (1914)
Z. anorg. Chem. 92, 313 und 381 (1915)
Z. anorg. Chem. 93, 301 (1915)
Z. anorg. Chem. 96, 71 (1916)
- (7) J. A. Hedvall Z. anorg. Chem. 128, 1 (1923)
u. J. Heuber- Z. anorg. Chem. 135, 49 (1924)
ger
- (8) G. Tammann Z. anorg. Chem. 127, 43 (1923) und
136, 114 (1924)
- (9) G. Tammann Z. anorg. Chem. 160, 101 (1927)
- (10) H. Braune Z. phys. Chem. 110, 147 (1924)
- (11) W. Jander Z. anorg. Chem. 163, 1 (1927)
Z. angew. Chem. 47, 235 (1934) und
49, 879 (1936)
- (12) K. Fischbeck Z. anorg. Chem. 165, 46 (1927)
u. W. Jelling-
haus
- (13) G. Tammann Z. anorg. Chem. 149, 21 (1925)
Z. angew. Chem. 39, 869 (1926)
- (14) J. A. Hedvall Z. angew. Chem. 49, 875 (1936)
- (15) C. Tubandt Wien-Harms, Handbuch der Experimental-
Physik, Bd. 12, 1. Teil, 381-469, Leipzig
(1932)
- (16) C. Tubandt, H. Z. anorg. Chem. 177, 253 (1928)
Reinhold u. W.
Jost
- (17) G. de Hevesy Z. Phys. 56, 790 (1931)
u. W. Seith

- (42) I. Alty u. A. R. Clark Trans. Faraday Soc. 31, 648 (1935)
- (43) I. Langmuir u. J. B. Taylor Phys. Revue 40, 463 (1932)
- (44) G. E. Kuczynski Journ. Metals Februar 1949 S. 169
- (45) C. Tubandt, W. Jost u. H. Reinhold Z. phys. Chem. 122, 69 (1927)
- (46) E. W. Müller Z. Phys. 126, 642 (1949)
- (47) K. Zimens, M. Hilbert, u. G. Johannson J. Chem. Soc. Lond. 1949 S. 392
- (48) S. Flügge u. K. E. Zimens Z. phys. Chem. (B) 42, 179 (1939)
- (49) W. Jost Diff. u. chem. Reakt. in fest. Stoffen S. 19 (Steinkopff, Dresden u. Leipz. 1937)
- (50) J. Steigmann Phys. Revue 56, 13 (1939)
- (51) R. Lindner Z. El.chem. 54, 430 (1950)
- (52) R. Lindner J. Chem. Soc. London 1949 S. 395
- (53) D. Berin u. R. T. Ellickson J. Chem. Physics 9, 742 (1941)
- (54) J. de Bevesy u. W. Seith Z. Phys. 56, 790 (1931)
- (55) W. Jander Z. anorg. Chem. 191, 171 (1930)
- (56) W. Jost Siehe (26) S. 30 ff.
- (57) L. Boltzmann Wied. Ann. 23, 959 (1894)
- (58) G. Tammann Z. anorg. Chem. 107, 1 (1919)
- (59) G. Grubenmann u. A. R. Alty Die Gesteinsmetamorphose 1. Teil Berlin 1924
- (60) L. W. A. Bugge Vidensk.-Akad. Oslo, Mat.-Naturw. Kl., Nr. 13, 1945
- (61) W. Jander Z. anorg. Chem. 163, 1 (1927)
- (62) W. Jagitsch Z. Naturforschung 4a, 97 (1949)
- (63) W. Jagitsch Arkiv för Mineralogi och Geologi 1 Nr. 2 u. 3 (1949)
- (64) Z. B. K. Chemla C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 232, 2424-26 (1951)

- (65) J. A. Hedvall Siehe (27) S. 260 ff.
- (66) G. Tammann Z. anorg. Chem. 149, 21 (1925)
- (67) W. Jander u. K. Z. anorg. Chem. 239, 418 (1938)
Bunde
- (68) W. Jander u. Z. anorg. Chem. 241, 57 (1939)
G. Leuthner
- (69) H. Kittel Z. anorg. Chem. 210, 26 (1933)
Z. anorg. Chem. 212, 210 (1933)
Z. anorg. Chem. 217, 194 (1934)
Z. phys. Chem. 178, 81 (1936)
- (70) G. F. Hüttig Koll.-Z. 99, 266 (1942)
- (71) R. Jagitsch K. Vet. Akad. (Stockholm) Ark. Kemi
29A (1949)
- (72) J. A. Hedvall Z. anorg. Chem. 98, 57 (1916)
- (73) A. Einstein Ann. Physik (4) 17, 549 (1905)
- (74) G. Tammann Z. anorg. Chem. 111, 78 (1920)
- (75) R. Lindner J. Chem. Phys. 26, 182 (1957)
- (76) K. Noritomi Science Repts. Tohoku Univ. Fifth.
Ser. 1, 34-40 (1953)
-

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Walter Noddack,
möchte ich an dieser Stelle für die Anregungen und ständigen
Beratungen bei der Anfertigung dieser Arbeit sowie für die
materielle Unterstützung bestens danken.

Lebenslauf

Am 15. August 1932 wurde ich, Dieter Bösche, in Berlin als Sohn des Dipl.-Chem. Dr. Hermann Bösche und seiner Ehefrau Charlotte geb. Ulrich geboren. Mit meinem 4. Lebensjahr kam ich nach Wolfswinkel bei Eberswalde (Mark), weil mein Vater dort Leiter eines Siemenswerkes wurde. Von 1938 bis 1942 besuchte ich die Volksschule in Finow (Mark) und anschließend bis April 1945 das Wilhelms-Gymnasium in Eberswalde. Nach einem Jahr schulfreier Zeit in der sowjetisch besetzten Zone siedelte ich zu Verwandten nach Moordorf (Ostfriesland) über und setzte an der Oberrealschule in Aurich (Ostfriesland) meinen Schulbesuch fort. 1949 fand ich mit meinen Eltern und Geschwistern in Neustadt bei Coburg wieder einen festen Wohnsitz, von dem aus ich die Oberrealschule in Coburg besuchte, an der ich 1952 das Abitur ablegte. Im Wintersemester 1952/53 begann ich an der erweiterten Phil.-Theol. Hochschule in Bamberg das Studium der Chemie. Im Frühjahr 1955 legte ich hier die Vordiplomprüfung ab. Mit dem Sommersemester 1955 setzte ich mein Studium an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen fort. Hier legte ich am 28. November 1957 die mündliche Diplomprüfung für Chemiker ab. Vom 1. Februar bis 1. Oktober 1958 fertigte ich meine Diplomarbeit am Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Noddack an. Am 1. November 1958 begann ich dort die vorliegende Arbeit, die am 1. Oktober 1960 experimentell abgeschlossen wurde.

Ich versichere hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe, außer den Ratschlägen meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. W. Noddack, ausgeführt habe.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN